



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



**REMOÇÃO DE CROMO (VI) E CARBONO ORGÂNICO TOTAL EM
BIORREATORES HÍBRIDOS SEQUENCIAIS**

CAMILO AURÉLIO BRANDÃO

UBERLÂNDIA-MG

2013



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**REMOÇÃO DE CROMO (VI) E CARBONO ORGÂNICO TOTAL EM
BIORREATORES HÍBRIDOS SEQUENCIAIS**

Nome do Autor: Camilo Aurélio Brandão.

Orientadoras: Dr^a. Miriam Maria de Resende (UFU)
Dr^a. Vicelma Luiz Cardoso (UFU)

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química da Universidade Federal de
Uberlândia como parte dos requisitos necessários à
obtenção do título de Mestre em Engenharia Química

Uberlândia – MG

2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Elaborada pelo Sistema de Bibliotecas da UFU

B819r Brandão, Camilo Aurélio, 1983-
Remoção de cromo (vi) e carbono orgânico total em biorreatores
híbridos sequenciais / Camilo Aurélio Brandão. - 2013.
132 f. : il.

Orientadoras: Miriam Maria de Resende e Vicelma Luiz Cardoso.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Pro-
grama de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Inclui bibliografia.

1. Engenharia química - Teses. 2. Biorreatores - Teses. 3. Cromo -
Teses. 4. Carbono - Teses. I. Resende, Miriam Maria de. II. Cardoso,
Vicelma Luiz. III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDU: 66.0

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL
DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 06
DE AGOSTO DE 2013

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr^a. Míriam Maria de Resende
Orientadora (PPGEQ/UFU)

Prof. Dr^a. Vicelma Luiz Cardoso
Co - Orientadora (PPGEQ/UFU)

Prof. Dr^a Patrícia Angélica Vieira
(PPGEQ/UFU)

Prof. Dr^a Juliana de Souza Ferreira
(PPGEQ/UFU)

Prof. Dr.^a Fernanda Ferreira Freitas
Instituto de Química - UFG

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que ajudaram de alguma forma na realização deste trabalho, em especial:

As professoras e orientadoras Miriam Maria de Resende e Vicelma Luiz Cardoso, pela oportunidade, apoio, paciência e ensinamentos de inestimável valor.

As professoras Patrícia Angélica, Juliana de Souza e Fernanda Ferreira por suas sugestões e correções neste trabalho.

Aos bolsistas de iniciação científica: Gabrielle Alves Medeiros e Frederico Alves Lima pela grande colaboração na execução da parte experimental deste projeto.

Aos funcionários da FEQUI/UFU e colegas do NUCBIO pela atenção e auxílio.

A todos os professores da FEQUI que contribuíram direta ou indiretamente para minha formação.

Ao CNPQ pela bolsa concedida durante a pesquisa.

A minha família, especialmente minha mãe Ivone, a minha avó Teresa e meu avô Durval (*in memoriam*) pelo incentivo e amor.

E agradeço a Deus, por toda força concedida nos momentos difíceis.

SUMÁRIO

Lista de figuras.....	i
Lista de tabelas.....	v
Lista de símbolos.....	vi
Resumo.....	vii
Abstract.....	viii
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 - Poluição da água	4
2.1.1 Compostos Orgânicos	4
2.1.2 Metais Pesados	6
2.2 - O Cromo	8
2.2.1 Aspectos gerais	8
2.2.2 Ocorrência na natureza	8
2.2.3 Estados de Oxidação	9
2.2.4 Toxicidade	13
2.2.5 Aplicações Industriais	14
2.2.6 Contaminação ambiental	16
2.3 - Tratamento biológico de efluentes	18
2.3.1 Metabolismo de micro-organismos	18
2.3.2 Floculação biológica	22
2.3.3 Adaptação e imobilização	24
2.3.4 Remoção de matéria orgânica	25
2.3.5 Remoção de metais tóxicos	25
2.3.5.1 Biossorção e Bioacumulação	27
2.3.5.2 Redução biológica	29
2.3.6 Biossorção e Biorredução como alternativas para remoção de Cr	32
2.3.7 Curvas de Ruptura	35
2.4 – Estudo Hidrodinâmico – Determinação dos Tempos de Residência.....	37
2.5 - Biorreatores Híbridos	38
2.5.1 Sistemas únicos	39
2.5.2 Sistemas Combinados ou Multiestágios	41

2.5.3 Biomassa em suspensão	42
2.5.4 Biomassa fixa	44
2.6 - Combinação de processos aeróbio e anaeróbio	45
CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA	48
3.1 - Etapas	48
3.2 - Fonte dos micro-organismos utilizados	48
3.3 - Adaptação da cultura mista ao meio de cultura	49
3.4 - Adaptação da cultura mista ao cromo hexavalente	50
3.5 - Sistema Experimental Utilizado	51
3.5.1 Biorreatores	51
3.5.2 Material suporte	53
3.5.3 Preparação do inóculo	53
3.5.4 Operação do sistema	53
3.6 - Teste em Branco	55
3.7 - Estudo da Cinética do Processo	56
3.6.1 Curvas cinéticas de saturação e regeneração dos leitos	56
3.6.2 Curvas de ruptura	57
3.8 - Abertura de Células	58
3.9 - Estudo Hidrodinâmico: Determinação dos tempos de residência (DTR)	58
3.9.1 Injeção do traçador inerte	58
3.9.2 Cálculo do tempo de residência médio	59
3.9.3 Cálculo do número de dispersão axial	60
3.10 - Procedimentos analíticos	61
3.10.1 Cromo hexavalente	61
3.10.2 Cromo Total	62
3.10.3 Carbono orgânico total (COT)	62
3.10.4 Demanda química de oxigênio (DQO).....	62
3.10.5 Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)	62
3.10.6 Viabilidade celular	62
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
4.1 - Adaptação da cultura mista ao meio de cultura	63
4.2 - Adaptação da cultura mista ao cromo hexavalente	64
4.3 - Teste em Branco	67

4.4 – Cinética	68
4.4.1 Concentração inicial de 80 mg/L de Cr (VI)	69
4.4.1.1 Remoção de Cromo	70
4.4.1.2 Remoção de COT e DQO	73
4.4.2 Concentração inicial de 120 mg/L de Cr (VI)	78
4.4.2.1 Remoção de Cromo	79
4.4.2.2 Remoção de COT e DQO	82
4.4.3 Concentração inicial de 150 mg/L de Cr (VI)	85
4.4.3.1 Remoção de Cromo	87
4.4.3.2 Remoção de COT e DQO	89
4.4.4 Cinética de 150 mg/L após adição de células	93
4.4.4.1 Remoção de cromo	93
4.4.4.2 Remoção de COT	96
4.4.5 Curvas de ruptura	97
4.4.5.1 Concentração Inicial (Co) de 80 mg/L de Cr (VI)	97
4.4.5.2 Concentração Inicial (Co) de 120 mg/L de Cr (VI)	99
4.4.5.3 Concentração Inicial (Co) de 150 mg/L de Cr (VI)	100
4.4.5.4 Co de 150 mg/L de Cr (VI) após adição de células	102
4.5 – Determinação dos Tempos de Residência	104
4.6 - Análise dos mecanismos de remoção de cromo	106
4.7 - Análise do efeito de bioacumulação de cromo na remoção de COT e DQO.....	111
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES	114
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Diagrama de distribuição das espécies de Cr (VI) em função do pH	11
Figura 2.2 – Diagrama de Frost para as espécies de cromo em solução ácida	13
Figura 2.3 – Produção de energia e síntese celular no processo oxidativo microbiano	19
Figura 2.4 – Diagrama simplificado da degradação biológica de carboidratos	20
Figura 2.5 – Etapas da digestão anaeróbia	21
Figura 2.6 – Floco microbiano	23
Figura 2.7 – Etapas básicas envolvidas na remoção e recuperação de metais por materiais biológicos	26
Figura 2.8 – Mecanismos plausíveis de redução enzimática de Cr (VI) em condições aeróbias e anaeróbias	31
Figura 2.9 – Classificação de processos biológicos	38
Figura 2.10 – Esquema do processo de lodos ativados e suas variáveis	43
Figura 2.11 - Mecanismos e Processos envolvidos com o transporte e a degradação de substratos em biofilmes	45
Figura 3.1 – Etapas do trabalho	48
Figura 3.2 – Esquema simplificado do procedimento utilizado para aumento do inóculo	50
Figura 3.3 – Dimensões dos biorreatores	52
Figura 3.4 – Sistema Experimental	54
Figura 3.5 – Representação esquemática do sistema indicando os pontos de coleta	55
Figura 4.1 – Placas indicando a diluição para micro-organismos na ordem de 10^7 células/mL na amostra 2	63
Figura 4.2 – Valores de SSV durante a adaptação ao Cr (VI)	64
Figura 4.3 – Remoção de COT no teste em branco	67
Figura 4.4 – Remoção de DQO no teste em branco	68
Figura 4.5 – Valores da concentração de Cr (VI) e Cromo Total em relação ao tempo para a saída dos biorreatores durante a saturação (80 mg/L)	71
Figura 4.6 – Eficiência de Remoção do sistema em função do tempo (80 mg/L de Cr (VI))	72

Figura 4.7 – Concentração de Cr (VI) e Cromo Total em relação ao tempo na saída dos biorreatores durante a regeneração (80 mg/L de Cr (VI))	73
Figura 4.8 – Concentração de COT em relação ao tempo nas saídas dos biorreatores durante a saturação (80 mg/L Cr (VI))	74
Figura 4.9 – Concentração de COT em relação ao tempo nas saídas dos biorreatores durante a regeneração (80 mg/L Cr (VI))	75
Figura 4.10 – DQO em relação ao tempo nas saídas dos biorreatores durante a saturação (80 mg/L Cr (VI))	76
Figura 4.11 – DQO em relação ao tempo nas saídas dos biorreatores durante a regeneração (80 mg/L Cr (VI))	77
Figura 4.12 – Valores da concentração de Cr (VI) e Cromo Total em relação ao tempo para a saída dos biorreatores durante a saturação (120 mg/L)	80
Figura 4.13 – Eficiência de Remoção do sistema em função do tempo (120 mg/L de Cr (VI))	81
Figura 4.14 – Valores da concentração de Cr (VI) e Cromo Total em relação ao tempo para a saída dos biorreatores durante a regeneração (120 mg/L)	81
Figura 4.15 – Concentração de COT em relação ao tempo nas saídas dos biorreatores durante a saturação (120 mg/L Cr (VI))	82
Figura 4.16 – Concentração de COT em relação ao tempo nas saídas dos biorreatores durante a regeneração (120 mg/L Cr (VI))	83
Figura 4.17 – DQO em relação ao tempo nas saídas dos biorreatores durante a saturação (120 mg/L Cr (VI))	84
Figura 4.18 – DQO em relação ao tempo nas saídas dos biorreatores durante a regeneração (120 mg/L Cr (VI))	85
Figura 4.19 – Valores da concentração de Cr (VI) e Cromo Total em relação ao tempo para a saída dos biorreatores durante a saturação (150 mg/L)	87
Figura 4.20 – Eficiência de remoção do sistema em função do tempo (150 mg/L de Cr (VI))	88
Figura 4.21 – Valores da concentração de Cr (VI) e Cromo Total em relação ao tempo para a saída dos biorreatores durante a regeneração (150 mg/L)	89
Figura 4.22 – Concentração de COT em relação ao tempo nas saídas dos biorreatores durante a saturação (150 mg/L Cr (VI))	90

Figura 4.23 – Concentração de COT em relação ao tempo nas saídas dos biorreatores durante a regeneração (150 mg/L Cr (VI))	90
Figura 4.24 – DQO em relação ao tempo nas saídas dos biorreatores durante a saturação (150 mg/L Cr (VI))	91
Figura 4.25 – DQO em relação ao tempo nas saídas dos biorreatores durante a regeneração (150 mg/L Cr (VI))	92
Figura 4.26 – Valores da concentração de Cr (VI) e Cromo Total em relação ao tempo para a saída dos biorreatores durante a saturação (150 mg/L após adição de células)	94
Figura 4.27 – Eficiência de remoção do sistema em função do tempo (150 mg/L de Cr (VI) após adição de células)	95
Figura 4.28 – Valores da concentração de Cr (VI) e Cromo Total em relação ao tempo para a saída dos biorreatores durante a regeneração (150 mg/L de Cr (VI), após adição de células)	95
Figura 4.29 – Concentração de COT em relação ao tempo nas saídas dos biorreatores durante a saturação (150 mg/L Cr (VI)) após adição de células)	96
Figura 4.30 – Concentração de COT em relação ao tempo nas saídas dos biorreatores durante a regeneração (150 mg/L Cr (VI) após adição de células)	97
Figura 4.31 – Curvas de Ruptura de Cr (VI) para os biorreatores ($Co = 80 \text{ mg/L}$)	98
Figura 4.32 – Curvas de Ruptura de Cr Total para os biorreatores ($Co = 80 \text{ mg/L}$)	98
Figura 4.33 – Curvas de Ruptura de Cr VI para os biorreatores ($Co = 120 \text{ mg/L}$)	99
Figura 4.34 – Curvas de Ruptura de Cr Total para os biorreatores ($Co = 120 \text{ mg/L}$)	100
Figura 4.35 – Curvas de Ruptura de Cr VI para os biorreatores ($Co = 150 \text{ mg/L}$)	101
Figura 4.36 – Curvas de Ruptura de Cr Total para os biorreatores ($Co = 150 \text{ mg/L}$)	102
Figura 4.37 – Curvas de Ruptura de Cr VI para os biorreatores ($Co = 150 \text{ mg/L}$ após adição de células)	103
Figura 4.38 – Curvas de Ruptura de Cr Total para os biorreatores ($Co = 150 \text{ mg/L}$ após adição de células)	103
Figura 4.39 – Curva cinética de adsorção de gasolina em sabugo de milho	104
Figura 4.40 – Distribuição cumulativa adimensional	105
Figura 4.41 – Curva de distribuição do tempo de residência	105
Figura 4.42 – Comparação entre as remoções de COT obtidas	112
Figura 4.43 – Comparação entre as remoções de DQO obtidas	112

LISTAS DE TABELAS

Tabela 2.1 – Uso industrial e característica do cromo e seus derivados	15
Tabela 2.2 – Biossorventes (micro-organismos) usados para remoção de Cr (VI)	32
Tabela 3.1 – Composição do meio de cultura	49
Tabela 3.2 – Dimensões das partículas utilizadas nos biorreatores	53
Tabela 3.3 – Critérios de preservação de amostras de efluentes	57
Tabela 4.1 – Resultados de SSV após o período de adaptação ao meio de cultura	63
Tabela 4.2 – Remoção de Cr (VI) pela biomassa presente nas amostras	65
Tabela 4.3 – SSV, pH e O ₂ dissolvido durante a saturação (80 mg/L Cr (VI))	69
Tabela 4.4 – SSV, pH e O ₂ dissolvido durante a regeneração (80 mg/L Cr (VI))	70
Tabela 4.5 – SSV, pH e O ₂ dissolvido durante a saturação (120 mg/L Cr (VI))	78
Tabela 4.6 – SSV, pH e O ₂ dissolvido durante a regeneração (120 mg/L Cr (VI))	79
Tabela 4.7 – SSV, pH e O ₂ dissolvido durante a saturação (150 mg/L Cr (VI))	86
Tabela 4.8 – SSV, pH e O ₂ dissolvido durante a regeneração (150 mg/L Cr (VI))	86
Tabela 4.9 – Valores estimados para os parâmetros	106
Tabela 4.10 – Remoções de cromo obtidas nos ensaios cinéticos	107
Tabela 4.11 – Porcentagem de cromo retido nas células para o experimento cinético de adição de 80 mg/L de cromo hexavalente inicial	108
Tabela 4.12 – Porcentagem de cromo retido nas células para o experimento cinético de adição de 120 mg/L de cromo hexavalente inicial	109
Tabela 4.13 – Porcentagem de cromo retido nas células para o experimento cinético de adição de 150 mg/L de cromo hexavalente inicial	109
Tabela 4.14 – Porcentagem de cromo retido nas células para o experimento cinético de adição de 150 mg/L de cromo hexavalente inicial, após adição de células	110

LISTAS DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

<i>USEPA</i>	United States Environmental Protection Agency
<i>CONAMA</i>	Conselho Nacional do Meio Ambiente
<i>CETESB</i>	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
<i>COT</i>	Carbono Orgânico Total
<i>SS</i>	Sólidos Suspensos
<i>ATP</i>	Adenosina Trifosfato
<i>DNA</i>	Ácido Desoxirribonucléico
<i>AMCOA</i>	Associação dos Manufatores de Couros e Afins do Distrito Industrial de Franca-SP
<i>DMAE</i>	Departamento Municipal de Água e Esgoto da cidade de Uberlândia/MG
<i>SVS</i>	Sólidos Voláteis em Suspensão
<i>DCC</i>	Delineamento Composto Central

RESUMO

O presente trabalho avaliou o desempenho do sistema de biorreatores híbridos sequenciais, sem aeração e com aeração intermitente, na remoção de Cromo (VI), Cromo Total, Carbono Orgânico Total (COT) de um meio sintético (afluente) contendo Cr (VI). A Demanda Química de Oxigênio (DQO) e a concentração de biomassa também foram monitoradas. Como inóculo nos biorreatores, foram utilizadas culturas mistas de micro-organismos originária de lodo industrial, previamente adaptadas, e como fonte de Cr (VI), o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$). Incialmente foi realizado um teste em branco, antes da adição de cromo ao sistema, com o propósito de se verificar a influência da presença do metal na remoção de COT. Foram realizados três ensaios cinéticos, nas concentrações iniciais de cromo hexavalente de 80, 120 e 150 mg/L. Após cada cinética, avaliou-se a remoção durante a regeneração dos biorreatores, com o mesmo efluente, porém sem cromo. A concentração de Cr (VI) foi determinada pelo método colorimétrico utilizando difenilcarbazida 3500-Cr D, conforme APHA (2005). A concentração de Cromo Total foi medida em Espectrofotômetro de absorção atômica AA-7000 Shimadzu. A caracterização em relação ao COT foi realizada pela técnica de combustão catalítica a alta temperatura, empregando o aparelho analisador TOC-VCPh-ASI+TNM-1 da Shimadzu. Para a cinética com concentração de 80 mg/L de Cr (VI), os resultados mostraram que após 600 horas de operação não ocorreu a saturação dos biorreatores, obtendo-se 87% de remoção global de Cr (VI) e 62% de Cromo Total. Para as cinéticas de 120 e 150 mg/L, dentro do tempo de operação estudado, apenas o biorreator não aerado atingiu a saturação, após 228 e 216 horas de operação, respectivamente. As remoções de cromo, no TDH adotado, foram satisfatórias em todas as concentrações estudadas. Na regeneração, verificou-se, em todos os ensaios realizados, que a concentração de cromo na saída dos biorreatores se tornou praticamente nula em no máximo 72 horas de operação. No teste em branco, a remoção de COT alcançada foi de 64% enquanto que nos três ensaios, na presença de cromo, esta foi em torno de 55 % (80 mg/L), 41 % (120 mg/L) e 31 % (150 mg/L). Na regeneração dos leitos, a remoção de COT aumentou, indicando que a presença de cromo afeta a remoção de COT, devido à possível acumulação do metal. A concentração de DQO teve um perfil semelhante à cinética de concentração de COT. Após adição de novo inóculo ao sistema, repetiu-se o ensaio cinético na concentração de 150 mg/L de Cr (VI), sendo que em 600 horas de operação, os biorreatores não saturaram, obtendo remoções de 67% para o Cr (VI) e 46% para o Cr Total. A remoção de COT não foi alterada significativamente. A concentração de biomassa permaneceu praticamente constate nos experimentos, exceto no início de cada cinética, onde se verificou a ocorrência de morte e lise celular, devido ao aumento da concentração de Cr (VI) adicionada. No entanto, com o decorrer do processo a cultura mista se readaptou às novas condições. Foi realizada a abertura de células por ultrassom, onde foi constatada uma quantidade baixa de cromo retido no interior das mesmas, em relação à quantidade presente no meio. Isso indica que a maior parte do cromo está bioassorvida na superfície celular de células vivas e mortas, ou bioacumulado em células vivas. Diante do exposto, o sistema de biorreatores híbridos, operando em série, mostrou-se promissor para a remoção de cromo. No entanto algumas alterações no sistema e no próprio processo, como a reposição periódica de biomassa, são necessárias para um melhor desempenho.

Palavras chave: remoção de cromo, remoção de COT, cultura mista, bioassorção, bioacumulação, biorreatores híbridos.

ABSTRACT

This work was intended to evaluate the performance of sequential hybrid bioreactor systems, without aeration and with intermittent aeration, when removing chrome (VI), Total chrome, Total organic carbon (COT) from an effluent containing Cr (VI). Chemical Oxygen Demand (DQO) and the biomass concentration also were monitored. As inoculum in the bioreactors, mixed cultures were used from microorganisms originated in the industrial sludge, previously adapted, and with Cr source (VI), the potassium dichromate ($K_2Cr_2O_7$). It was initially performed a blank test, before adding chrome to the system, with the purpose to verify the influence of the metal presence in the COT removal. Were performed 3 kinetic assays, in chrome hexavalent initial concentrations of 80, 120 and 150 mg/L. After each kinetic, it was evaluated the removal during the bioreactor regeneration, with the same effluent, but with no chrome. The Cr (VI) concentration was defined by the colorimetric method using diphenylcarbazide 3500-Cr D, according to APHA (2005). The total chrome concentration was measured in the atomic absorption Spectrophotometer AA-7000 Shimadzu. The characterization regarding COT was performed by the using the technique catalytic combustion at high temperature, using the TOC-VCPh-ASI+TNM-1 analyzer from Shimadzu. For kinetic with concentration of 80 mg/L de Cr (VI), the results showed that after 600 hours of operation the bioreactors did not saturated, obtaining 87% of global removal of Cr (VI) and 62% of total chrome. For kinetics of 120 and 150 mg/L, inside the operation time studied, only the nor aerated bioreactor had saturation, after 228 and 216 operation hours, respectively. The chrome removal, in the TDH adopted, were satisfactory in all concentrations studied. In the regeneration, it was verified, in all assays performed, that the chrome concentration in the bioreactor output became practically nil in a maximum of 72 hours of operation. In the blank test, the COT removal reached was 64% while in the 3 assays using chrome, it was around 55 % (80 mg/L), 41 % (120 mg/L) and 31 % (150 mg/L). In the bed regeneration, the COT removal increased, indicating that the presence of chrome affects the COT removal, due to the possible metal accumulation. The DQO concentration had a similar profile to the COT concentration kinetic. After addition of a new inoculum to the system, the kinetic assay was repeated in concentration of 150 mg/L of Cr (VI), being that in 600 operation hours, the bioreactors did not saturated, obtaining removal of 67% for Cr (VI) and 46% for total Cr. The COT removal was not significantly changed. The biomass concentration remained practically constant in the experiment, except in the beginning of each kinetic, where it was verified the occurrence of death and cell lysis, due to the increase of the Cr (VI) concentration added. However, during the process the mixed culture readapted to the new conditions. It was performed the cell opening by ultra sound where its noticed a low quantity of chrome retained inside it, by bioaccumulation. This indicates that most of the chrome is bio-absorbed in the cell surface (deposited), of living and dead cells, or bio accumulated in living cells. Given the above, the hybrid bioreactor system, operating in series, showed promising to the chrome removal. However, some changes in the system and in the process itself, as the periodical reposition of biomass, are needed to a better performance.

Key-words: chrome removal, COT removal, mixed culture, bio absorption, bioaccumulation, hybrid bioreactors.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Embora a maior parte do nosso planeta esteja coberta por água, somente uma pequena parcela da mesma é utilizável na grande maioria das atividades humanas. Como aumento da população, o desenvolvimento industrial e outras atividades humanas, cada vez mais se retiram água dos mananciais e se produzem resíduos líquidos, os quais voltam para os recursos hídricos alterando sua qualidade, além de promoverem alterações no meio ocasionando desequilíbrios. Tal fato leva à formação de novos equilíbrios, diferentes dos que existiam anteriormente, acarretando diversos danos à natureza. Portanto, um dos grandes desafios da humanidade está em saber aproveitar seus recursos hídricos, de forma a garantir seus múltiplos usos, hoje e sempre.

Dentre os poluentes de origem industrial, os que mais preocupam são os de natureza orgânica, especialmente os sintéticos, e os metais pesados, cujo nível de poluição vem crescendo bastante com a expansão das atividades industriais (BRAILE e CAVALCANTI, 1993).

Segundo Volesky (1995), os metais, ao contrário dos poluentes orgânicos que, na maioria dos casos podem ser destruídos quando liberados no meio ambiente, tendem a se acumularem na cadeia alimentar, ocasionando sérios problemas de saúde ao homem e aos animais, além de possuírem grande potencial cancerígeno e mutagênico.

O setor industrial tem sido a principal fonte de geração e emissão de metais pesados na natureza. A disposição desses elementos em corpos d'água, mesmo em pequenas concentrações, gera diversos problemas ambientais, como a alteração das características físico-químicas da água, a redução da biodiversidade e a contaminação de organismos vivos (VOLESKY, 1995).

O cromo é um dos metais pesados mais tóxicos e é descarregado no meio ambiente pelo despejo de efluentes de diversos setores industriais, como o metalúrgico, siderúrgico, têxtil, curtumes, dentre outros. Eses efluentes contêm íons Cr (VI) e Cr (III) em concentrações que variam de décimos a centenas de miligramas por litro (BARAL e ENGELKEN, 2002). Pode ser encontrado em nove estados de oxidação, variando de -2 até +6, mas somente os estados trivalente e hexavalente são suficientemente estáveis para ocorrerem no ambiente. A sua toxicidade vai depender do estado de oxidação em que é encontrado (DERMOU *et al.*, 2005).

Existem muitas referências sobre os efeitos cancerígenos do Cr (VI) e outras sobre a possibilidade de os íons Cr (III) também o serem. No entanto, dependendo de alguns parâmetros do corpo receptor, a oxidação do Cr (III) à Cr (VI) pode ser favorecida, colocando em risco a fauna, a flora e a população que utilizam estas águas. Assim, reações químicas que convertem o Cr (III) a Cr (VI) e vice-versa, poderão ocorrer naturalmente no meio, embora a forma hexavalente, em geral, apresente-se em menor concentração. Desse modo, mesmo não sendo tão nocivos, os íons Cr (III), quando presentes em elevadas concentrações nos despejos finais, podem ocasionar impactos ambientais indesejáveis (FEAM, 1995).

A tecnologia mais utilizada para o tratamento de metais pesados, como o cromo, é a precipitação química (WANG e SHEN, 1997). Algumas indústrias também tratam o efluente rico em cromo utilizando plantas de tratamento biológico, aeróbias ou anaeróbias convencionais. No entanto, o elevado custo de implantação, operação e manutenção, aliado a outros fatores, mostram que os processos de tratamento convencionais não são plenamente aplicáveis à nossa realidade, o que leva a necessidade de se desenvolver tecnologias simplificadas e ainda pouco abordadas, em nível nacional e internacional (YENDO, 2003).

Alguns estudos têm mostrado que culturas bacterianas mistas podem promover a redução do Cr (VI) a Cr (III), sobre condições aeróbias e/ou anaeróbias. Estes micro-organismos são capazes de armazenar quantidades de cromo superiores àquelas presentes no meio em que estão inseridos, por bioassorção na biomassa celular, por transporte ativo e precipitação (DERMOU *et al.*, 2005).

Segundo Atkinson (1981), o estudo dos mecanismos e processos envolvidos na depuração de efluentes líquidos, em reatores com biofilme, acelerou o surgimento de novos biorreatores a partir dos anos 70. Dentre estes, destaca-se o grupo dos biorreatores híbridos.

Os biorreatores híbridos são caracterizados por conter biomassa fixa e em suspensão em um mesmo volume reacional. Nesse tipo de sistema são utilizados materiais suportes de elevada superfície específica para o crescimento bacteriano, visando agregar as vantagens do sistema de lodo ativado (biomassa floculada) e do biofilme (biomassa fixa). Apresentam como principais vantagens, em relação a outros processos similares, a maior capacidade de retenção da biomassa no interior do reator e a melhor decantabilidade do lodo, além da remoção simultânea e eficiente de matéria orgânica e nitrogênio (WOLFF, 2004).

No entanto, poucos estudos sobre o uso de biorreatores híbridos para remoção de metais, ou mesmo de matéria orgânica em efluentes contendo tais compostos, como é o presente caso aqui investigado, são encontrados na literatura. A maior parte dos trabalhos se

referem á remoção de matéria orgânica e nitrogênio de efluentes com características de esgoto doméstico.

Dentre as diversas pesquisas sobre novas configurações de biorreatores para o tratamento de efluentes líquidos, observa-se uma forte tendência para a combinação dos processos anaeróbios e aeróbios, de modo que o sistema anaeróbio atue como pré-tratamento, reduzindo os gastos energéticos e aumentando a eficiência global do processo (VON SPERLING, 2002).

A Universidade Federal de Uberlândia, por meio da Faculdade de Engenharia Química, vêm a alguns anos desenvolvendo trabalhos relacionados à remoção biológica de cromo. Dalcin (2009) verificou a remoção de cromo hexavalente utilizando populações bacterianas resistentes ao cromo, operando em um filtro biológico de fluxo contínuo. Leles (2010) estudou a cinética de remoção de Cr (VI) e de Cromo Total de um efluente sintético, utilizando um sistema constituído por um filtro anaeróbio seguido por um biofiltro aerado e empregando cultura mista de micro-organismos proveniente de curtumes. Moura (2012) avaliou a influência da aplicação do campo magnético na remoção de Cr (VI) e Cr Total, utilizando, também cultura mista originária de curtumes.

Nesse sentido, o objetivo geral do presente trabalho foi avaliar o desempenho do sistema de tratamento constituído por biorreatores híbridos sequenciais, sem aeração e com aeração intermitente, na remoção de cromo e matéria orgânica, de um meio sintético, utilizando cultura mista de micro-organismos originária de lodo industrial, como inóculo.

Os objetivos específicos foram:

- Determinar as curvas cinéticas de saturação e regeneração dos leitos em relação às concentrações de Cr (VI), Cromo Total, Carbono Orgânico Total (COT) e Demanda Química de Oxigênio (DQO);
- Verificar a influência da presença de cromo na remoção da matéria orgânica;
- Acompanhar a concentração de biomassa nos biorreatores durante o processo de remoção;
- Determinar as curvas de ruptura de Cr (VI) e Cr Total;
- Estimar os mecanismos de biorremoção de cromo que ocorreram nos ensaios realizados;
- Estudar a hidrodinâmica do processo para avaliar o comportamento do escoamento no interior dos biofiltros.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Poluição da água

A água pode ter sua qualidade afetada pelas mais diversas atividades do homem, sejam elas domésticas, comerciais ou industriais. Cada uma dessas atividades gera poluentes característicos que têm uma determinada implicação na qualidade do corpo receptor. Na indústria química, a água é a matéria prima mais utilizada, seguida do ar, gerando poluentes extremamente perigosos. As características do efluente industrial, assim como as concentrações de seus constituintes, variam de acordo com o tipo de indústria, o modo como é conduzido o processo e o método utilizado para o tratamento dos efluentes gerados. De acordo com Braile e Cavalcanti (1993), os poluentes de natureza orgânica (especialmente os sintéticos), assim como os metais pesados, estão, atualmente, dentre os poluentes industriais que mais preocupam.

2.1.1 Compostos Orgânicos

Os compostos orgânicos, quando presentes nas águas naturais, são provenientes basicamente de duas fontes: em maior magnitude, da decomposição de matéria orgânica de origem predominantemente vegetal, existindo sob a forma de substâncias húmicas; e de atividades antrópicas, tais como, descargas de efluentes domésticos ou industriais, lixiviação de vias urbanas e solos agriculturáveis (LIBANIO, 2005).

O material orgânico presente no meio aquático pode ser degradado por micro-organismos aeróbios, que, durante o processo, consomem parte do oxigênio dissolvido na água. Nesse sentido, dependendo da quantidade de material lançado e do volume do corpo receptor, o processo de biodegradação pode consumir uma quantidade de oxigênio superior à capacidade de reposição do meio, o que levará ao esgotamento de oxigênio e consequentemente a morte de peixes e de outros organismos aeróbios.

Muitos compostos orgânicos sintéticos são resistentes à biodegradação. Pelo fato de não ocorrerem na natureza, não são suscetíveis à metabolização por parte de micro-

organismos, devido à ausência de enzimas capazes de catalisar a sua decomposição. (CAVALCANTI, 2012).

A aferição do teor de matéria orgânica presente nas águas naturais efetua-se, além da avaliação da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e da Demanda Química de Oxigênio (DQO), também por intermédio do carbono orgânico total (COT).

A DBO pode ser definida como a quantidade de oxigênio molecular necessária à estabilização da matéria orgânica que pode ser decomposta por via biológica. Portanto, é um parâmetro que indica a quantidade de oxigênio necessário, em meio aquático, à respiração de microrganismos aeróbios, para consumirem a matéria orgânica introduzida na forma de esgotos ou de outros resíduos orgânicos. A determinação da DBO é feita em laboratório, observando-se o oxigênio consumido em amostras do líquido, durante 5 dias, a temperatura de 20º C (MOTA, 1995).

O aumento da DBO num corpo d'água é associado à presença de despejos de origem predominantemente orgânica. Como já mencionado, um alto teor de matéria orgânica pode induzir ao completo esgotamento do oxigênio na água, interferindo dessa forma no equilíbrio do ambiente, além de conferir sabores e odores desagradáveis às águas, podendo ainda obstruir os filtros de areia utilizados nas estações de tratamento de água (CETESB, 2009).

A Resolução Normativa COPAM nº10 de 1986 estabelece que, para lançamento de águas residuárias em curso d'água, a demanda bioquímica de oxigênio (DBO_5 , 20º C) seja de 60 mg.L⁻¹, ou que a eficiência do sistema de tratamento para sua remoção seja superior a 85%, desde que não ocorra alteração na classificação na qual o curso d'água está enquadrado.

A DQO também está relacionada com a matéria orgânica, sendo outro indicativo do potencial poluidor de águas residuárias. É uma medida da quantidade de oxigênio consumido pela oxidação química de substâncias orgânicas e inorgânicas, existente nas águas. No teste da demanda química de oxigênio, o oxigênio da matéria orgânica é oxidado, em meio ácido, mediante um agente oxidante, como o dicromato de potássio, (BRANCO, 1962; BRAILE e CAVALCANTI, 1993).

Os resultados da DQO de uma amostra são superiores aos de DBO. Como na DBO mede-se apenas a fração biodegradável, quanto mais este valor se aproximar da DQO significa que mais biodegradável será o efluente. Relações DQO/DBO_{5,20} de 3/1, por exemplo, favorecem o tratamento biológico. Mas valores muito elevados desta relação indicam que a fração biodegradável é pequena, sendo o tratamento biológico prejudicado pelo efeito tóxico sobre os micro-organismos exercido pela fração não biodegradável (CETESB, 2009).

A Demanda Química de Oxigênio considerada aceitável em um corpo hídrico é definida de acordo com a classificação da água. A classificação das águas de acordo com suas características e utilização e seus respectivos valores para este parâmetro encontram-se na Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005.

Por sua vez, a análise de Carbono Orgânico Total (COT) considera as parcelas biodegradáveis e não biodegradáveis da matéria orgânica, não sofrendo interferência de outros átomos que estejam ligados à estrutura orgânica, quantificando apenas o carbono presente na amostra, sendo dessa forma um indicador útil do grau de poluição do corpo hídrico. O carbono orgânico presente em águas doces origina-se da matéria viva e também como componente de vários efluentes e resíduos e sua importância ambiental deve-se ao fato de servir como fonte de energia para bactérias e algas, além de complexar metais. A parcela formada pelos excretos de algas cianofíceas pode, em concentrações elevadas, tornar-se tóxica, além de causar problemas estéticos (CETESB, 2009).

2.1.2 Metais Pesados

Segundo Carvalho (1981) o termo “metais pesados” é aplicado para o grupo de metais e metaloides com densidade atômica superior a 6 g/cm^3 , sendo usualmente aplicado para elementos como o Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn. Para Hillert (1997), o termo “metal pesado” refere-se a metais com potencial altamente tóxico, como cádmio, mercúrio, chumbo, bismuto e cromo.

Os metais pesados estão geralmente associados à poluição e representam uma séria ameaça ao meio ambiente e a todos os organismos vivos. Ao contrário dos poluentes orgânicos, que na maioria dos casos podem ser destruídos quando liberados no meio ambiente, os metais tendem a se acumularem na cadeia alimentar, ocasionando sérios problemas de saúde ao homem e aos animais, além de possuírem grande potencial cancerígeno e mutagênico (VOLESKY, 1995).

De acordo com Volesky (1995), a deposição de metais pesados no solo e em ambientes aquáticos é um fenômeno crescente que está intimamente relacionado aos processos industriais, cuja produção tem aumentado de forma significativa para atender a grande demanda atualmente exigida. Fatores naturais, como a ocorrência de enxurradas, erosão de mananciais e a deposição atmosférica, assim como atividades humanas (antrópicas) como a utilização, muitas vezes sem critério, de agrotóxicos e o lançamento de esgoto doméstico e industrial sem tratamento adequado, também tem provocado um incremento no

conteúdo de metais pesados no ambiente, colocando em risco a saúde humana (THORNTON, 1995).

Os metais são geralmente dispostos no ambiente na forma solubilizada, ou associados a compostos orgânicos (complexos organometálicos) ou ainda na forma de colóides e suspensões, através de processos como adsorção, complexação, precipitação e absorção biológica. A fase solúvel representa a principal fonte de metais biodisponíveis, sendo favorecida em condições de baixos valores de pH, baixas cargas de particulados e altas concentrações de matéria orgânica dissolvida. Em baixos valores de pH, a solubilidade dos hidróxidos metálicos aumenta, a capacidade de adsorção de superfícies sólidas diminui e os íons H⁺ competem com os metais por sítios de ligação em moléculas orgânicas (ELDER, 1988).

Quando a concentração de metais pesados nos efluentes industriais excede os níveis determinados pelos órgãos competentes, inicia-se um processo de degradação dos recursos naturais, que pode resultar na alteração das características físico-químicas da água, na redução da biodiversidade e na contaminação de organismos vivos (HAYASHI, 2001). Além disso, presença desses elementos também tende a reduzir a capacidade de auto recuperação do ambiente, devido à ação tóxica sobre os micro organismos responsáveis pela degradação da matéria orgânica contida na água, causando assim redução da sua qualidade.

Os metais tendem a se acumular em plantas e animais aquáticos, penetrando nesses organismos através da superfície do corpo e de estruturas respiratórias, e também por ingestão de material particulado e água, criando uma condição de toxicidade, ocasionando distúrbios na função metabólica, implicando em possíveis mudanças na distribuição e na abundância de populações, além de mudanças morfológicas, fisiológicas, bioquímicas, comportamentais e reprodutivas (ELDER, 1988). A extensão da absorção de metal, a toxicidade e a bioacumulação variam dependendo do organismo, e podem ser alteradas pelos efeitos da temperatura, do pH, da turbidez, do oxigênio dissolvido e das concentrações de outros metais em solução, de tal forma que a acumulação de metais em organismos aquáticos pode ser um indicador útil da presença de metais em formas biologicamente disponíveis (MORTIMER, 2000).

No entanto, nem todos os metais causam danos à saúde humana e animal se estiverem em formas não disponíveis biologicamente ou se a dieta do organismo que o ingeriu não contiver determinados elementos que se complexam com os mesmos gerando dessa forma um metal sob uma forma então tóxica como produto final da reação (THORNTON, 1995).

2.2 - O Cromo

2.2.1 Aspectos gerais

O cromo foi descoberto na Rússia 1765 por P.S Pallas, mas o elemento foi isolado somente em 1797, pelo químico francês Louis Nicholas Vauquelin. O metal foi obtido a partir do tratamento da crocoita ($PbCrO_4$) com ácido clorídrico diluído, gerando óxido crômico (CrO_3) como resíduo da reação. O CrO_3 quando aquecido em presença de carvão (agente redutor) produziu o metal cromo (ARFSTEN *et al.*, 1998).

O elemento químico cromo, de símbolo Cr e número atômico 24 (24 prótons e 24 elétrons) é uma mistura de quatro isótopos estáveis, com números de massa iguais a 50 (4,31%), 52 (83,76%), 53 (9,55%) e 54 (2,38%). É um metal de transição, de coloração cinza semelhante ao aço, muito utilizado em processos industriais devido às suas propriedades mecânicas como dureza e resistência ao atrito, e às suas propriedades químicas, como resistência a corrosão e ao desgaste. Possui ponto de fusão igual a 1857 °C e ponto de ebullição igual a 2672 °C. Os estados de oxidação mais estáveis são as formas trivalente e hexavalente, além da forma elementar (SILVA, 2001).

As formas estáveis, Cr (III) e Cr (VI), apresentam características distintas. Existem muitas referências sobre os efeitos tóxicos do Cr (VI) e outras sobre a possibilidade de os íons Cr (III) também o serem. O Cr (III) é considerado um nutriente essencial e está envolvido com o metabolismo da glicose, lipídeos e proteínas. Por outro lado, o Cr (VI) é tóxico para homens, animais e plantas, por ser acumulativo e carcinogênico (DERMOU *et al.*, 2007).

O cromo está presente na composição de óxidos, sulfatos, cromatos, dicromatos, sais básicos e na forma elementar, recobrindo peças metálicas e plásticas. Dentre os principais compostos de cromo estão o ácido crômico (ou trióxido de cromo VI), que é um composto cristalino encontrado em flocos ou em pó, de cor vermelha escura e sem odor; o cromato de sódio, que é um sólido amarelo, sem cheiro; e o óxido de cromo (III), que aparece na forma cristais hexagonais, de coloração verde claro a verde escuro (HSDB, 2000, STERN, 1982 *apud* SILVA, 2001).

2.2.2 Ocorrência na natureza

O cromo é encontrado naturalmente em rochas, animais, plantas, solo, águas de rios e mares, poeiras e névoas vulcânicas. As formas estáveis do cromo na natureza são o Cr° , Cr

(II), Cr (III) e Cr (VI), sendo que o Cr (II) é facilmente oxidado a forma trivalente pelo oxigênio do ar. O mineral cromita, de forma $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ou $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$, é o mais abundante composto de cromo encontrado na natureza, contendo de 40 a 50% de cromo (WHO, 1988 *apud* SILVA, 2001).

Quase todo o cromo hexavalente existente no meio ambiente é proveniente de atividades humanas. O Cr (VI) pode ser acumulado pelo solo e pelas plantas, enquanto que o Cr (III) provavelmente existe nas águas naturais na forma de diferentes espécies, complexadas e algumas adsorvidas na matéria coloidal (JUNIOR, 2007).

A atmosfera é o principal meio de transporte de cromo a longas distâncias e um aumento significativo nas entradas biodisponíveis do metal é um perigo potencial aos diferentes ecossistemas. As emissões naturais de cromo para a atmosfera se dão na forma de materiais particulados oriundos de aerossóis terrígenos e vulcões. Atividades industriais, principalmente processos metalúrgicos, também liberam grande quantidade de cromo na atmosfera, quase que exclusivamente na forma de partículas (NRIAGU e NIEBOR, 1988).

A principal entrada de cromo nos oceanos se dá em associação com materiais particulados provenientes dos rios, embora haja uma contribuição de material particulado terrígeno (derivado de erosão de rochas) proveniente da atmosfera. Este material particulado é rapidamente sedimentado. Na superfície oceânica, a concentração de cromo dissolvido é baixa, em torno de 150 ng/L, devido a absorção do ânion pelo plâncton, enquanto que em águas profundas, como no Oceano Pacífico, essa concentração pode chegar a 350 ng/L (CHIFFOLEAU, 1994).

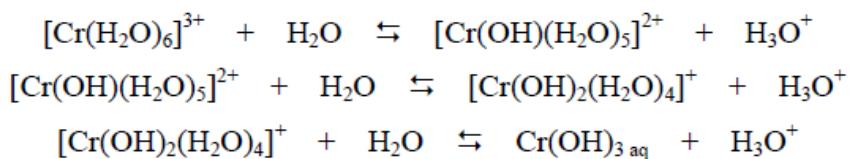
No solo, os níveis de cromo são da ordem de 80-200 µg/g, podendo chegar a 1500 µg/g. No solo, o Cr (VI) é lixiviado por córregos ou águas subterrâneas, ou retirado pelas plantas, voltando ao solo sob a forma reduzida, que apresenta baixa reatividade e solubilidade e somente será oxidada a Cr (VI) em circunstâncias ambientais específicas (NRIAGU e NIEBOR, 1988 *apud* DALCIN, 2009).

2.2.3 Estados de Oxidação

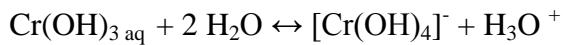
De acordo com Dermou *et al* (2007), o cromo é encontrado em nove estados de oxidação, variando de -2 até +6, mas somente os estados trivalente e hexavalente são suficientemente estáveis para ocorrerem no ambiente.

Diferentes processos físicos e químicos, tais como reações de hidrólise, complexação, redox e processos de adsorção, influenciam na presença, na concentração e nas formas do Cr

(III) encontradas no ambiente. Assim, na ausência de agentes complexantes, exceto H₂O e OH⁻, o Cr (III) existe como hexa-aquacromo (3+) e seus produtos de hidrólise. O íon hidratado [Cr(H₂O)₆]³⁺ é um ácido moderadamente forte e suas formas desprotonadas, [Cr(OH)]²⁺_{aq}, [Cr(OH)]⁺_{aq} e Cr(OH)₃_{aq}, predominam no intervalo de pH de 4 a 10 (KOTA'S e STASICKA, 2000):

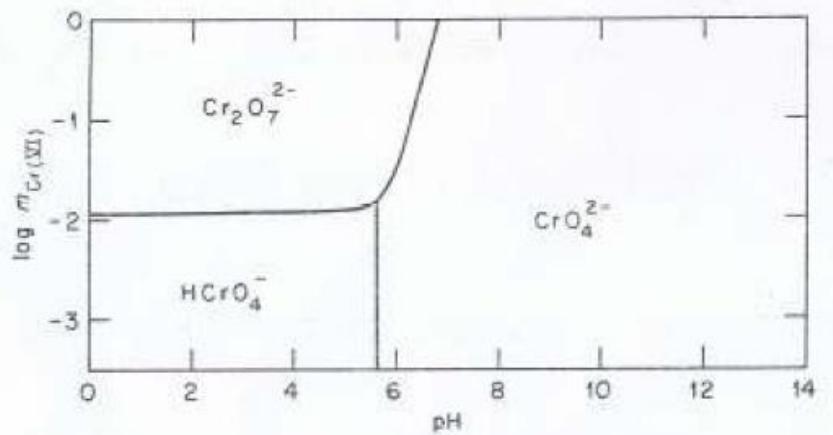


O hidróxido de cromo, Cr(OH)₃_{aq}, tem comportamento anfótero, e em pH mais altos é transformado em [Cr(OH)₄]⁻:



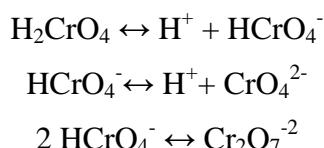
O Cr (III) tem uma forte tendência para formar complexos octaédricos hexacoordenados com uma variedade de ligantes tais como água, amônia, uréia etileno diamina e outros átomos doadores de elétrons como oxigênio, nitrogênio ou enxofre. A complexação do Cr (III) por moléculas ou ânions aumenta sua solubilidade, no entanto, quando os ligantes são macromoléculas, o complexo formado é pouco solúvel (KOTA'S e STASICKA, 2000).

Já os compostos de Cr (VI) são, em geral, altamente solúveis em água, sendo que as espécies mais comuns são o íon cromato (CrO₄²⁻), o íon cromato ácido (HCrO₄⁻) e o íon dicromato (Cr₂O₇²⁻). Tais formas, assim como a proporção entre essas, dependem do pH e da concentração de Cr (VI) em solução (MOHANNA e PITTMAN, 2006). De acordo com Kota's e Stasicka (2000), dentro do intervalo de pH de águas naturais, os íons CrO₄²⁻, HCrO₄⁻ e Cr₂O₇²⁻ são as formas mais esperadas, por serem solúveis e móveis no ambiente. No entanto, doadores de elétrons (agentes redutores) presentes no solo água e na atmosfera podem reduzir oxiânions de Cr (VI) a cromo trivalente. A Figura 2.1 descreve relação entre as formas químicas do Cr (VI) e o pH.



**Figura 2.1 – Diagrama de distribuição das espécies de Cr (VI) em função do pH a 25°C
(Baez e Mermer, 1976 *apud* Matos, 2006)**

Em soluções diluídas de Cr (VI), em pH igual a 1,0, íons cromo existem na forma de H_2CrO_4 (ácido crômico) enquanto que, no intervalo de pH entre 1,0 e 6,0, coexistem diferentes formas tais como: HCrO_4^- (ión cromato ácido), $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^-$ e $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^-$. No entanto, os íons HCrO_4^- predominam em pH ácido. À medida em que o pH da solução aumenta, os íons HCrO_4^- se convertem em íons CrO_4^{2-} (cromato) e íons $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (dicromato), dentro da faixa de pH 1-6. O equilíbrio existente entre as diferentes espécies iônicas de cromo é mostrado a seguir (SOUZA *et al.*, 2009).



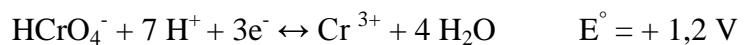
A relação entre os estados trivalente e hexavalente do cromo é descrita pela equação:



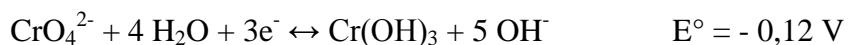
A diferença de potencial elétrico entre os dois estados reflete a propriedade oxidante do cromo hexavalente e a substancial energia requerida para oxidar a forma trivalente à forma hexavalente. A redução do Cr (VI) no organismo ocorre espontaneamente, a não ser que a espécie se encontre na forma insolúvel, como o cromo metálico e o óxido de cromo III (WHO, 1988 *apud* SILVA, 2001).

De acordo com Kota's e Stasicka (2000), poucos oxidantes presentes em águas naturais são capazes de oxidar Cr (III) a Cr (VI), e os óxidos de manganês estão entre esses. O dióxido de manganês, presente em grandes concentrações na superfície de sedimentos, solubiliza o Cr (III) convertendo-o a forma hexavalente (NRIAGU e NIEBOR, 1988). Dependendo de alguns parâmetros do corpo receptor, a oxidação do Cr (III) à Cr (VI) também pode ser favorecida. Nesse sentido, mesmo não sendo tão nocivos, os íons Cr (III), quando presentes em elevadas concentrações nos despejos finais, podem ocasionar impactos ambientais indesejáveis (FEAM, 2005).

Em soluções ácidas, compostos de Cr (VI) apresentam forte tendência a se reduzirem. Conforme apontado por Matos (2006), em baixos valores de pH, os compostos de Cr (VI) apresentam alto potencial de redução, sendo portanto um forte agente oxidante, além de instáveis na presença de doadores de elétrons. A equação a seguir mostra que, em meio contendo íons H^+ e na presença de elétrons, a redução do Cr (VI), na forma de íon cromato ácido, a Cr (III), é favorecida (KOTA'S e STASICKA, 2000).



Em contrapartida, em pH's elevados, compostos de Cr (VI) apresentam maior estabilidade devido ao menor poder oxidante. Assim, em meio alcalino há uma forte tendência do cromo em permanecer na forma de CrO_4^{2-} , devido ao baixo potencial de redução (E°), como pode ser visto na equação abaixo (KOTA'S e STASICKA, 2000):



Conforme já mencionado, o Cr (VI) tem maior potencial de redução em baixos valores de pH, o que explica a instabilidade da espécie em meio ácido, uma vez que, nessas condições, há uma forte tendência para a redução do Cr (VI) a Cr (III). Tal fato pode ser evidenciado pelo Diagrama de Frost, apresentado por Kota's e Stasicka (2000), para as espécies redox de cromo em solução ácida, descrito na Figura 2.2. Os potenciais de redução estão representados no eixo das ordenadas enquanto que os estados de oxidação estão descritos no eixo das abscissas.

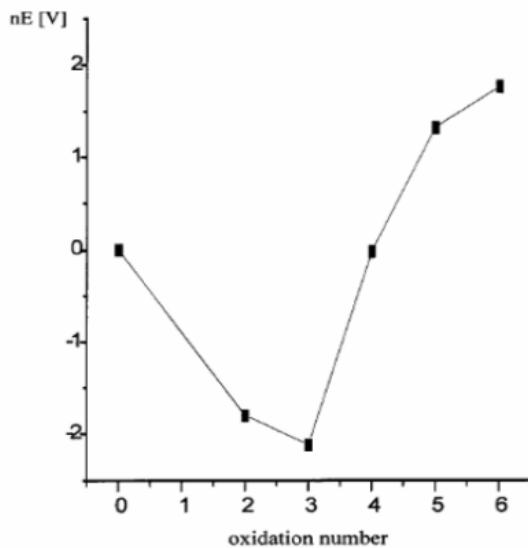


Figura 2.2 – Diagrama de Frost para as espécies de cromo em solução ácida
(Kota's e Stasicka, 2000 *apud* Matos, 2006)

2.2.4 Toxicidade

O cromo está entre os mais metais pesados mais amplamente distribuídos na superfície da terra, podendo causar sérios danos em seres humanos, pois quando absorvidos são dificilmente eliminados (VIEIRA, 2007).

Os estados de oxidação mais usuais do cromo, o Cr (III) e Cr (VI), se diferem significativamente quanto às propriedades geoquímicas, toxicológicas e biológicas. Enquanto que o Cr (III), dentro de uma estreita faixa de concentração, é uma espécie essencial para os mamíferos, atuando nos mecanismos de manutenção da glicose, lipídeos e proteínas, o Cr (VI) é conhecido por seus efeitos tóxicos nos seres humanos (MONTEIRO *et al*, 2002).

Segundo Anderson (1998), a deficiência de cromo na dieta alimentar humana está associada à elevada taxa de glicose no sangue, insulina, colesterol e triglicerídeos, além de uma diminuição do HDL (High Density lipoproteins). No entanto, suplementos de cromo, como o picolinato de Cr (III), podem minimizar tais problemas.

Por outro lado, o Cr (VI) é considerado tóxico e sua presença em ecossistemas de água doce ou marinhos afeta negativamente as formas de vida existentes nesses ambientes. Apresenta alta toxicidade quando inalado, devido à suas propriedades carcinogênicas e mutagênicas, além de ser uma substância acumulativa no organismo dos seres vivos (DERMOU *et al*, 2007). Dentre os diversos danos clínicos relacionados ao Cr (VI), estão o câncer no pulmão, irritação e ulceração nasal, reações de hipersensibilidade e dermatite por contato (SRIVASTAVA *et al*, 2002).

Segundo Awwa (1990), a intoxicação por Cr (VI), assim como por outros metais, baseia-se em dois mecanismos de ação fundamentais. O primeiro mecanismo se refere à formação de complexos entre os íons metálicos e os grupos funcionais de muitas enzimas (formação de quelatos), bloqueando assim as partes da enzima responsáveis por determinados processos biológicos. O segundo mecanismo de ação envolve as membranas celulares. Muitos metais podem combinar-se com essas membranas alterando sua estrutura, afetando assim o transporte de íons como Na^+ , K^+ e outros, bem como de substâncias orgânicas necessárias à manutenção dos processos vitais.

Para Cotton e Wilkinson (1999), a elevada toxicidade do Cr (VI) é atribuída à sua capacidade de livre difusão através da membrana celular e à sua força como agente oxidante. O Cr (VI) é reduzido a Cr (III) dentro da célula, tendo Cr (V) e Cr (IV) como intermediários da reação. Essa redução ocorre, provavelmente, pela reação com a função SH de peptídeos como a glutadiona, formando o composto GS-CrO_3^- . Os intermediários gerados nessa reação podem coordenar com fosfatos de DNA, causando danos a essa molécula.

2.2.5 Aplicações Industriais

O elemento cromo na sua forma metálica não ocorre na natureza, sendo obtido através do mineral cromita ($\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3$) em um processo que envolve a redução desse mineral com alumínio, carbono ou silício, seguido de sua purificação (SEILER e SIEGEL, 1988).

Segundo Arfsten *et al* (1998), em 1820, o cromo já era usado, sob a forma de dicromato de potássio, como pigmento na indústria têxtil e, desde 1879, o mineral cromita era rotineiramente utilizado na fabricação de refratários.

Os principais produtos de cromo (sais, óxidos, ligas, metal) são obtidos a partir do minério cromita através de processos químicos. Segundo Stern (1982), cerca de 60 a 70% do volume total de cromo produzido é utilizado na fabricação de ligas metálicas e estruturas de construção civil. Outros produtos essenciais obtidos a partir da cromita são o óxido de cromo VI usado nas galvanoplastias, os sais de cromo utilizados em curtumes, o cromato de sódio usado para preservação da madeira e o cromato de cálcio que é utilizado como pigmento, dentre outros. Muitos tipos de fertilizantes, como os nitrogenados, fosfatados e superfosfatados, contêm níveis consideráveis de cromo (HSDB, 2000 *apud* SILVA, 2001).

Na metalurgia o cromo é empregado na produção de aços inoxidáveis e ligas metálicas com o propósito de conferir maior dureza e resistência a corrosão. Na indústria química, o metal é utilizado principalmente como pigmento. Também é utilizado na produção de

refratários, devido ao seu alto ponto de ebulação e resistência a ácidos e álcalis, e como antioxidante em torres de resfriamento de água de diversos setores industriais (BARCELOUX, 1999).

Os curtumes necessitam de processos que utilizam sais de cromo para melhorar a qualidade do couro produzido, pois esse íon está relacionado à reação com proteínas na etapa de curtimento que transforma o colágeno da pele em couro, pelo entrelaçamento das protofibrilas do colágeno. Como essa etapa é fundamental na produção de couros, grandes quantidades destes sais são usadas e consequentemente grandes quantidades de cromo são liberadas no despejo final (LELES, 2010).

A Tabela 2.1 resume a aplicação industrial de alguns compostos de cromo (STERN, 1982; WHO, 1988 *apud* SILVA, 2001):

**Tabela 2.1 – Uso industrial e característica do cromo e seus derivados
(STERN, 1982; WHO, 1988 *apud* SILVA, 1991)**

Nome do composto e fórmula	Valênciado cromo	Solubilidade em água	Forma como se encontra no ambiente de trabalho	Processo produtivo	Usos
Ligas ferrosas (ferrocromo)	Zero, (III) e (VI)	Insolúvel	Sólida, fumos metálicos – Cr (III) e (VI)	fundição e siderurgia	aço inoxidável; construção civil
Ligas não ferrosas - Cr/Al	Zero	Insolúvel	Sólida	fundição	construção civil
Eletrodos Cr e outros materiais	Zero	Insolúvel	Fumos metálicos – óxidos de Cr (III) e (VI)	fábrica de eletrodos	soldagem
Anidrido crômico ou “ácido crômico” - CrO_3	(VI)	67,5 g/100 mL a 100°C	Solução sulfúrica e névoas	indústria química	banhos galvânicos; inibidor de corrosão
Óxido crômico - Cr_2O_3	(III)	Insolúvel	Sólida – em pó	fábrica de pigmentos; cerâmica e borracha	tintas; cerâmica refratária; borracha gravação
Dióxido de cromo CrO_2	(IV)	Insolúvel	Sólida – pó	fitas magnéticas	
Cromato de chumbo PbCrO_4	(VI)	Insolúvel	Sólida – pó	fábrica de pigmentos	tinta
Cromato de zinco - ZnCrO_4	(VI)	Pouco solúvel	Sólida – pó	fábrica de pigmentos	tinta
Dicromato de potássio - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	(VI)	Solúvel	Sólida – pó	indústria química	antioxidante utilizado na produção de compostos de cromo
Sulfato de cromo básico - $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	(III)	Muito pouco solúvel	Sólida – precipitado e complexos	curtume	couro

2.2.6 Contaminação ambiental

O cromo é descarregado no meio ambiente principalmente por meio de despejos de efluentes industriais, como, por exemplo, de setores metalúrgicos, siderúrgicos, curtumes, têxtil, cimento, dentre outros. Esses efluentes contêm íons Cr (VI) e Cr (III) em concentrações que variam de décimos a centenas de miligramas por litro, e em muitos casos tais valores ultrapassam os limites estabelecidos pela US EPA (2002) e a União Europeia (1998) que são de 0,05 mg/L para o Cr (VI) e de 2 mg/L para o Cromo Total, que inclui todas as formas (BARAL e ENGELKEN, 2002). No Brasil, segundo a Resolução CONAMA nº 397 de 2008, os limites máximos de lançamento de Cr (VI) e Cr (III) em rios são de 0,1 e 1 mg/L, respectivamente.

Segundo US EPA (2000) *apud* Silva (2001), entre 1987 e 1993, as indústrias foram responsáveis pela liberação de 100 mil toneladas de cromo na água e no solo dos Estados Unidos.

Dentre as fontes naturais de contaminação ambiental por cromo, estão os incêndios florestais e erupções vulcânicas. Em áreas onde ocorrem depósitos significativos de cromo, as fontes de água podem apresentar concentrações superiores a 50 µg/L, valores estes que ultrapassam os padrões internacionais para água potável.

O Cr (III) e o Cr[°] são relativamente não reativos na atmosfera sob condições normais. No entanto, o Cr (VI) pode reagir com materiais particulados e poluentes gasosos presentes no ar, sendo reduzido à forma trivalente (WHO, 1988 *apud* SILVA, 2001).

De acordo com Thornton (1995), a quantidade de cromo liberada para a atmosfera está na faixa de 7.540 a 55.610 toneladas/ano. A manufatura de aço e ligas metálicas é a principal fonte de emissão, liberando cerca de 28.400 t/dia de cromo na atmosfera, seguida da produção de cimento, com uma emissão relativamente menor.

A maioria do cromo presente em águas superficiais pode estar na forma particulada ou depositada no sedimento sob a forma de Cr (VI), e uma pequena parte como Cr (III) em complexos orgânicos. Entretanto, compostos orgânicos como ácidos carboxílicos, aldeídos, fenóis e ácidos húmicos, podem reduzir o Cr (VI) a Cr (III) fazendo com que deposite nos sedimentos. Alguns redutores inorgânicos, como o Fe (II) e sulfeto, podem também promover a redução do Cr (VI) (SILVA, 2001).

As principais fontes antropogênicas que contaminam as águas superficiais e profundas são os processos de galvanoplastia, tingimento de couros e fabricação de tecidos. A deposição

de partículas presentes no ar atmosférico é também uma fonte significativa de contaminação (ATSDR, 2000 *apud* SILVA, 1991).

Segundo Thornton (1995), a quantidade de cromo descartada em ecossistemas aquáticos do mundo inteiro está na faixa de 45-239 t/ano, sendo que as principais fontes de contaminação são os resíduos de água residencial e a produção de manufaturados, principalmente aços e ligas metálicas.

Molisani *et al* (1999) estudaram a contaminação por metais no rio Paraíba do Sul, localizado entre regiões industrializadas dos estados de São Paulo e Rio de Janeiro, e verificaram as concentrações de cromo no estuário do rio (130 µg/g) eram maiores do que na porção fluvial (90 µg/g), o que pode ser atribuído à associação do metal à matéria orgânica dissolvida.

A contaminação das águas naturais com cromo também pode ocorrer através da lixiviação dos aterros sanitários. O elemento também pode entrar no sistema de distribuição de água potável devido ao uso como inibidor de corrosão em tubulações de água (MONTEIRO *et al*, 2002).

A concentração de cromo no solo depende do tipo de atividade industrial existente na região. A concentração de cromo no solo de algumas regiões do Canadá constatando que, em locais onde existem fábricas, como de preservação de madeira, por exemplo, a concentração era cerca de 20 vezes maior do que em solos não contaminados de localidades adjacentes (PRIORITY, 1994 *apud* SILVA, 2001).

A estimativa da quantidade mundial de cromo lançada em solos, provenientes de várias fontes, situa-se entre 484 e 1.039 t/ano As principais fontes de contaminação são a quebra de produtos comerciais e as cinzas de carvão e de sedimentos levados pelo ar. Outras fontes menos significativas são os resíduos urbanos e o esterco e lixo de animais (THORNTON, 1995).

Em relação à exposição ocupacional ao cromo, esta ocorre principalmente em trabalhadores que manuseiam pigmentos secos contendo o metal, que utilizam spray de tintas contendo pigmentos com cromato, que operam banhos de cromagem e que trabalham na usinagem de peças de metais cromados.

O cromo também é empregado na manufatura do cimento, sendo responsável por alergias e dermatites causadas aos trabalhadores deste setor. Assim, é necessário reduzir o teor de Cr (VI) contido no cimento, além de evitar o contato desse produto com a pele (POTGUIETER *et al*, 2003).

2.3 - Tratamento biológico de efluentes

A remoção dos contaminantes presentes em efluentes, industriais e domésticos, pode ser efetuada por métodos físicos, químicos e biológicos, envolvendo processos e operações unitárias de natureza física, química e biológica, utilizadas isoladamente ou em uma multiplicidade de combinações.

Os processos biológicos de tratamento de efluentes utilizam micro-organismos para a conversão da matéria orgânica e inorgânica, de águas residuárias urbanas ou industriais, em produtos finais oxidados e novas células. Através dos processos de respiração e/ou de fermentação da biomassa, substâncias complexas são reduzidas a compostos simples, como sais minerais, gás carbônico, nitrogênio gasoso, metano e outros (NETO, 2009). São geralmente utilizados para a redução do conteúdo orgânico biodegradável de um despejo. Em determinadas condições, também pode propiciar a nitrificação e desnitrificação do efluente, além de reduzir compostos orgânicos de estrutura molecular complexa, desde que pré-tratados quimicamente e sob ação de uma biomassa aclimatizada.

Atualmente, vários tipos de processos biológicos para tratamento de águas residuárias estão disponíveis. Dependendo da presença ou não de oxigênio durante a degradação biológica, tais processos podem ser divididos em dois grandes grupos: aeróbios e anaeróbios. Em ambos os casos, os micro-organismos utilizam os poluentes do efluente em suas reações bioquímicas, para obtenção de energia e para o crescimento celular (AQUINO, 2004).

2.3.1 Metabolismo de micro-organismos

Micro-organismos, como bactérias, fungos, algas e protozoários, necessitam da matéria orgânica e do oxigênio para a sobrevivência da espécie. A decomposição da matéria orgânica é fundamentalmente um processo de nutrição e respiração, ou seja, uma oxidação biológica. Poluentes presentes em efluentes são utilizados pelos micro-organismos como fonte de energia (doadores de elétrons) ou ainda como aceptores de elétrons, que os metabolizam, utilizando a energia liberada no processo para suas reações bioquímicas de manutenção e reprodução celular (VON SPERLING, 2002). Quando o composto receptor é o oxigênio molecular, a respiração é chamada aeróbia. Se o receptor for outro composto qualquer, como algumas formas de carbono (CO_2) de enxofre (SO_4^{2-}) e de nitrogênio (NO_3^-), além do íon férrico e tetracloreto de carbono (CCl_4), dentre outros, a respiração é denominada

anaeróbia. A Figura 2.3 ilustra o processo oxidativo microbiano. No caso da fermentação, não há um doador externo de elétrons (BENETTI e AQUINO, 2010; CAVALCANTI, 2012).

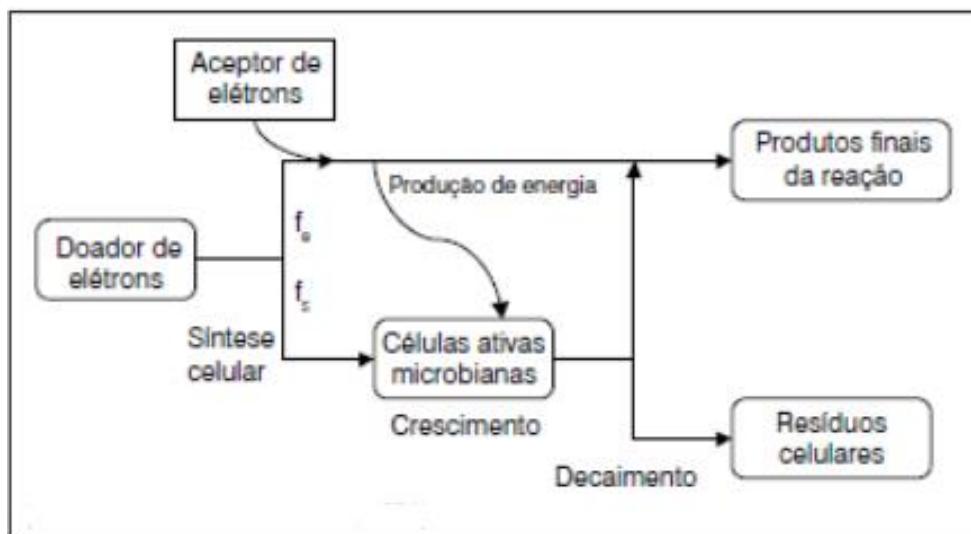


Figura 2.3 - Produção de energia e síntese celular no processo oxidativo microbiano
(Rittmann e McCarty, 2001 *apud* Benetti e Aquino 2010).

As reações microbianas geralmente envolvem oxidação e redução de mais de uma espécie, nas quais os micro-organismos atuam, simultaneamente, como catalisadores e produtos das reações. Desse modo, as reações bioquímicas realizadas pelos micro-organismos visam à obtenção de energia, que será utilizada tanto para a síntese celular, quanto para a manutenção das células.

Os nutrientes utilizados no metabolismo microbiano podem ser classificados como macro nutriente, os quais incluem o C, O, H, N, P, S, K, MG, Na, Ca, Fe. Na; e micro nutrientes, ou os chamados elementos traços, como o Cr, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Se, W, V, Zn, muito deles necessários à atuação de diversas enzimas. Em alguns processos de tratamento pode ocorrer a necessidade de nutrientes importantes ao metabolismo bacteriano, como nitrogênio e fósforo, que deverão ser adicionados para auxiliar a degradação da matéria orgânica (SANT'ANNA Jr, 2010).

A Figura 2.4 ilustra o processo de degradação biológica de carboidratos, por exemplo, (VON SPERLING, 2002).

Em tratamento de efluentes, o oxigênio é introduzido no sistema de forma artificial. A transferência de oxigênio molecular para o meio líquido por meio de aeração constitui-se em um mecanismo de transferência de massa (movimento) entre a interface gás-líquido, por difusão e convecção.

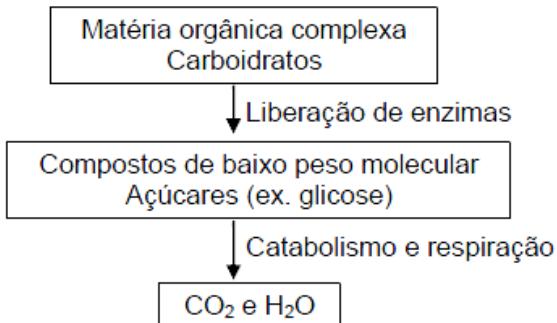


Figura 2.4 – Diagrama simplificado da degradação biológica de carboidratos (Von Sperling, 2002).

Na ausência do oxigênio livre, ou presença em quantidade insuficiente, começam a predominar os micro-organismos anaeróbios facultativos, ou seja, aqueles que preferencialmente não usam oxigênio na decomposição da matéria orgânica. Alguns micro-organismos utilizam o oxigênio de outros receptores de elétrons, tais como nitrato (NO_3^-) e nitrito (NO_2^-), para suprir suas necessidades energéticas. Organismos, que sobrevivem somente em meio desprovido de oxigênio e que geram energia através do processo de fermentação, são obrigatoriamente anaeróbios (CAVALCANTI, 2012).

Já digestão anaeróbia é composta por várias reações sequenciais, cada uma com sua população bacteriana específica, e pode ser dividida em quatro etapas, descritas na Figura 2.5.

Inicialmente, as bactérias anaeróbias convertem o material orgânico particulado em compostos dissolvidos, num processo, denominado hidrólise ou liquefação (primeira fase). Os polímeros orgânicos formados, como glucídios, lipídeos e protídeos, são de tamanho consideravelmente grande para penetrarem no interior das células bacterianas, necessitando da ação de enzimas hidrolíticas que convertem esses compostos a oligômeros e monômeros, como glicose, aminoácidos e ácidos graxos, que são de tamanho suficientemente pequeno para penetrarem no interior das células, sendo em seguida metabolizados em ácidos orgânicos, cetonas, alcoóis, NH_3 , H_2 e CO_2 , constituindo a segunda fase do processo, denominada fase de acidificação. A passagem destes compostos pela membrana citoplasmática para o interior da célula pode se dar por duas vias: difusão passiva segundo o gradiente de concentração ou por transporte ativo das proteínas membranáceas.

A fase de acidificação se caracteriza por ser um processo bioquímico, pelo qual as bactérias obtêm energia pela transformação da matéria orgânica hidrolisada. Como a fase de hidrólise ocorre no exterior da célula, são, portanto, as mesmas bactérias que realizam as duas

primeiras fases do processo de digestão anaeróbia. Tais bactérias são anaeróbias restritas ou facultativas, porém na sua maioria são anaeróbias restritas. Os metabólitos finais das bactérias hidrolíticas acidogênicas são excretados das células e entram em solução no meio, passando, então, a serem substratos das bactérias acetogênicas, as quais produzem como metabólito obrigatório, o hidrogênio, compreendendo a terceira fase do processo, denominada acetogênese. As bactérias acetogênicas desempenham um importante papel entre a acidogênese e a etapa final, a metanogênese, pois são capazes de converter ácidos graxos, com mais de dois carbonos, a ácidos acéticos, CO₂ e H₂, que são os substratos para as bactérias metanogênicas. Na quarta e última fase, esses compostos são consumidos pelas bactérias metanogênicas, estritamente anaeróbias, dando origem aos produtos finais da degradação, que são o gás metano e o gás carbônico (FORESTI, 1999 *apud* PECORA, 2006).

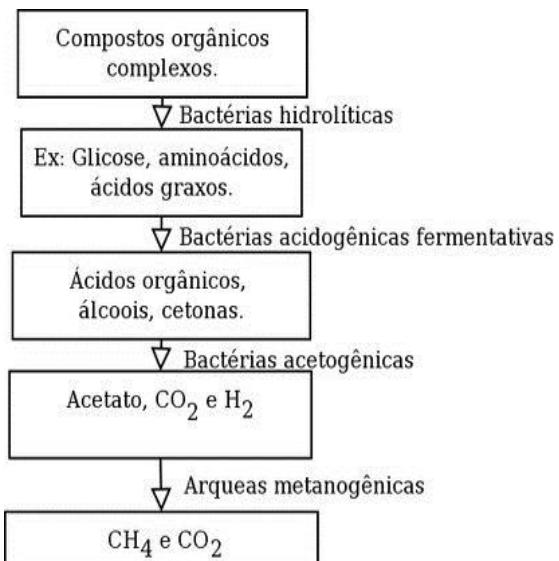


Figura 2.5 – Etapas da digestão anaeróbia (Von Sperling, 2002).

No tratamento dos esgotos, micro-organismos aeróbios são encontrados nos processos de lodos ativados e filtros biológicos; e os anaeróbios predominam nos processos de digestão anaeróbia, como em reatores UASB e digestores de lodo. As facultativas, por sua vez, são ativas em ambos os processos.

De acordo com Grady (1985), o uso de cultura mista, em pesquisas, proporciona algumas vantagens em relação ao uso de cultura pura, devido a dois fatores. Um destes é a capacidade biodegradativa de uma comunidade, que é muito maior do que a de uma espécie isolada, tanto quantitativamente quanto qualitativamente. O outro fator está relacionado à

maior resistência da comunidade à substâncias tóxicas, devido a presença de uma variedade de micro-organismos. Dessa forma, conforme apontado por Kataoka (2001), em um meio contendo cultura mista, o produto metabólico de uma espécie pode ser degradado por outra, o que pode levar a uma completa degradação do produto, mesmo que dentro da comunidade não exista um micro-organismo em especial que seja capaz de degradar totalmente o composto de interesse.

2.3.2 Floculação biológica

As condições para a degradação dos compostos orgânicos por processos biológicos dependem, além do metabolismo de oxidação, da floculação realizado por micro-organismos, em condições ambientais controladas (BITTON, 1999).

Segundo Jordão e Pessoa (1995), os flocos presentes em reatores biológicos são conglomerados de micro-organismos, vivos e mortos, que interagem com sais, partículas inorgânicas e fibras orgânicas, os quais são interligados por “pontes poliméricas celulares”. As espécies filamentosas, polissacarídeos e cátions como Ca^{2+} , por exemplo, desempenham uma função muito importante de estruturação de flocos favorecendo a floculação (ROCHA, 2006).

Os flocos são formados por um consórcio de micro-organismos com capacidade de utilizar os compostos químicos presentes no efluente como fonte de nutrientes e carbono (JENKIS *et al*, 1993). Os micro-organismos que participam desse processo são bactérias de várias espécies, além de arqueas, algas, fungos, protozoários, rotíferos e nematódeo, que se aglomeram formando flocos microbianos mantidos em suspensão, promovendo a degradação dos poluentes orgânicos. Estes micro-organismos coexistem no sistema numa relação de simbiose, podendo ser benéficas para ambas ou para uma das partes. A presença de cada uma destas espécies varia de acordo com as condições operacionais do sistema biológico (MACHADO, 2010). A Figura 2.6 descreve o flocos microbiano.

O tamanho dos flocos está relacionado à turbulência do meio. O movimento do fluido no interior do reator pode ocasionar fragmentação e a diminuição do tamanho médio dos flocos, além da ruptura da rede filamentosa (EIKELBOOM, 2000). Segundo Von Sperling (2002), os flocos com características adequadas são aqueles caracterizados pela presença de bactérias formadoras de flocos (microestrutura) e bactérias filamentosas (macroestrutura) em equilíbrio, propiciando a formação de flocos grandes e com boa resistência mecânica. A microestrutura é formada através de processos de adesão microbiana e biofloculação,

enquanto que a macroestrutura é constituída pelos organismos filamentosos, os quais formam uma espécie de rede sobre a qual as bactérias aderem. O equilíbrio entre bactérias formadoras de flocos e bactérias filamentosas é determinante para que os flocos apresentarem estrutura compacta e robusta, além de possibilitar uma boa decantabilidade e a adensabilidade do lodo (CETESB, 1997).



Figura 2.6 – Floco microbiano (Von Sperling, 2002)

A predominância de organismos filamentosos pode ocasionar o fenômeno do intumescimento do lodo, também conhecido como “banking”. Tais micro-organismos se projetam para fora do flocos, impedindo a aderência de outros flocos. Assim, os flocos formados possuem pouca densidade e flotam ao invés de sedimentar, o que causa a produção de um efluente com alta concentração de sólidos em suspensão. A predominância dos organismos formadores de flocos acarreta outro fenômeno, denominado crescimento pulverizado (*pin-point* flocos). Neste caso, o flocos formado é pequeno e fraco, com má decantabilidade (VON SPERLING, 2002).

A floculação bacteriana ocorre somente na fase de declínio do crescimento, denominada fase endógena, ou seja, na carência de alimentos e nutrientes. Nesta situação, as bactérias passam a viver quase que exclusivamente de suas próprias reservas nutritivas. Protozoários, principalmente ciliados, proporcionam floculação biológica em sua fase de declínio de crescimento (CAVALCANTI, 2012).

2.3.3 Adaptação e imobilização

A adaptação da população microbiana para o tratamento biológico de efluentes industriais, em especial àqueles projetados para remoção de poluentes potencialmente tóxicos, é essencial para que ela seja capaz de degradá-los, garantindo o bom desempenho do processo. Normalmente, o inóculo que pode ser disponibilizado com mais facilidade é o proveniente de estações de tratamento que recebem esgoto sanitário, predominantemente doméstico. No entanto, a presença de substâncias orgânicas tóxicas no meio pode aumentar o período de adaptação dos microrganismos. Assim, o tempo necessário para a recuperação de uma biomassa, considerando-se um súbito aumento na concentração dos poluentes aos quais ela já encontra se adaptada, será inferior ao requerido anteriormente para a adaptação total (SOBRINHO *et al.*, 2001).

De acordo com Costa (1989), em geral, a biomassa, quando aderida, apresenta maior atividade, ou seja, apresenta maior taxa de crescimento e de utilização do substrato, em relação à biomassa livre. Este fenômeno é, em algumas vezes, atribuído às modificações fisiológicas sofridas pelas células aderidas.

Segundo Ødegaard *et al.* (1994), a biomassa aderida a suportes se torna mais especializada à função a que se destina, uma vez que o lodo está sempre mantido sempre dentro do reator.

Já foram utilizados os mais diversos materiais como suporte de fixação para biomassa, como pedra, coque, ripas de madeiras e material cerâmico. A natureza desses materiais evoluiu ao longo da história, contribuindo assim para a evolução da tecnologia, culminando no surgimento de materiais sintéticos de plástico de diferentes formas e tamanhos, principalmente os anéis plásticos randômicos e blocos *cross flow*. O aumento na granulometria do material suporte melhorou a percolação do líquido e o livre escoamento de ar (SANTOS, 2005).

A espessura efetiva de biofilme, isto é, a profundidade do biofilme no qual os substratos adentram, possui grande relevância, devendo ser menor que 100 µm. Além disso o biofilme ideal deve ser fino e distribuído uniformemente na superfície do suporte. Para atingir tais características, a turbulência no reator é de fundamental importância, tanto para o transporte dos substratos para o biofilme quanto para a manutenção de uma pequena espessura de biofilme, por ação das forças de cisalhamento (RUSTEN *et al.*, 2006).

2.3.4 Remoção de matéria orgânica

Os mecanismos de remoção de matéria orgânica dos despejos, por meio de tratamento biológico, são basicamente a adsorção e a biodegradação.

A remoção dos poluentes ocorre primeiramente pela adsorção na superfície dos flocos microbianos. Em seguida, o poluente é transformado, através de reações de hidrólise ou outras envolvendo enzimas catalíticas, o que vai depender das características do poluente, podendo então ser absorvido e metabolizado pela população microbiana. No interior das células, as moléculas absorvidas podem se inserirem nas rotas de catabolismo, que geram energia para as atividades celulares ou nas rotas de anabolismo, responsáveis pela biossíntese das moléculas, essenciais ao funcionamento da célula (SANT'ANNA JR., 2010).

Por adsorção físico-química sobre o floco biológico, o material coloidal também é removido. Embora não significativo quanto à remoção de matéria orgânica, o processo de sorção (biossorção) reverte-se de importância quando se trata da remoção de metais pesados. Os metais podem formar complexos com a parede celular dos micro-organismos, o que poderá acarretar problemas de toxicidade para o manuseio e disposição final do lodo resultante, devido à bioacumulação. O item 2.3.5 descreve detalhadamente este processo.

A biodegradação é o mecanismo mais importante de remoção de matéria orgânica, podendo ocorrer simultaneamente ao processo de adsorção. Por este mecanismo, ocorre inicialmente a remoção de material em suspensão, por agregação ao floco biológico, assim como a biossorção de matéria orgânica solúvel pelos micro-organismos, sendo que a remoção é diretamente proporcional à concentração da DBO solúvel e às características da biomassa presente. Este processo de degradação conhecido como catabolismo, produz a energia que os micro-organismos utilizam para o seu crescimento e mobilidade (CAVALCANTI, 2012).

2.3.5 Remoção de metais tóxicos

Os processos utilizados para remoção de metais pesados de efluentes industriais são geralmente a neutralização e precipitação química, a troca iônica com solvente orgânico, a filtração em carvão ativado e filtração por meio de membranas. A principal desvantagem destes processos está no alto custo de instalação e operação, não justificando os resultados parcialmente eficientes que apresentam.

Dentre tais processos, a precipitação química é o mais comumente empregado. De forma geral, um reagente alcalino (hidróxido, carbonato ou sulfeto) é adicionado ao despejo a

ser tratado reduzindo a solubilidade do constituinte metálico e favorecendo assim a sua precipitação. Todos os processos que envolvem a precipitação dos íons metálicos operam sob os mesmos princípios químicos e utilizam equipamentos e configurações de processo semelhantes. Atenção especial deve ser dada ao controle do pH do meio reacional, uma vez que a precipitação dos diferentes íons metálicos ocorre em uma faixa de pH distinta e bem definida (RIZZO e LEITE, 2004).

O crescente conhecimento dos efeitos nocivos dos metais pesados ao ambiente vem estimulando inúmeras pesquisas com o intuito de viabilizar o processo de remoção de metais pesados e, dentre estas tecnologias, a remoção através da bioassorção de metais em biomassa vem se mostrando como uma técnica promissora (COSTA *et al.*, 1995).

A afinidade natural de alguns compostos biológicos por elementos metálicos contribui para o desenvolvimento de um processo econômico de tratamento para despejos contaminados e vem ganhando importância e credibilidade nos últimos anos. Neste contexto enquadram-se os micro-organismos, bactérias, leveduras, bolores, microalgas e actinomicetos, que podem ser utilizados vivos ou mortos (GADD, 1992).

Os mecanismos pelos quais os micro-organismos interagem com metais tóxicos, promovendo sua remoção e/ recuperação, são a bioassorção na superfície, a bioacumulação (intracelular ou extracelular/precipitação) e a redução biológica (GADD, 1990; SRINATH *et al.*, 2002).

A Figura 2.7 descreve as etapas básicas envolvidas na remoção e recuperação de metais em solução aquosa, por materiais biológicos.

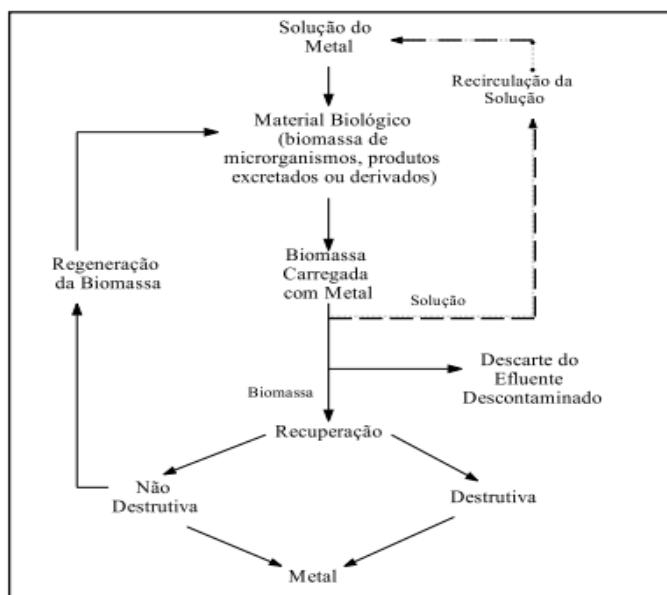


Figura 2.7 - Etapas básicas envolvidas na remoção e recuperação de metais por materiais biológicos (Mesquita, 1995).

2.3.5.1 Biossorção e Bioacumulação

Paredes celulares de Procariontes e de Eucariontes contêm diferentes polissacarídeos e estruturas aniônicas devido à presença de grupos ionizáveis tais como carboxilas, hidroxilas e fosfatos. Desta forma, a parede celular apresenta grande potencial para captação de metais pesados. Uma grande variedade de material biológico, de composições estruturais distintas, como fungos e bactérias, vem sendo utilizadas em estudos de biossorção de metais. Além destes materiais, pode-se ainda utilizar resíduos agrícolas e rejeitos de florestas, dentre outros (KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998).

De acordo com Eccles (1995), a biossorção é definida como a remoção de íons metálicos por meio de adsorção passiva ou complexação por biomassa microbiana ou material derivado desta. Durante a captação dos íons metálicos não há gasto energético por parte da célula microbiana, sendo, portanto, um processo independente do metabolismo celular (GADD, 1992). A remoção, neste caso, pode ocorrer tanto em células vivas quanto em células mortas, através de mecanismos como complexação, troca iônica, adsorção e quelação (HU *et al*, 1996).

O termo bioacumulação é definido como a captação de espécies metálicas através de processos que requerem atividade metabólica, portanto células vivas. Neste processo o metal é captado pelas células vivas que utilizam diferentes caminhos, como o transporte através da membrana celular, a síntese de proteínas intra e extracelulares com capacidade de formar ligação com metais, a precipitação extracelular e a formação de complexos como resultado da excreção de metabólitos (RIZZO e LEITE, 2004).

Beveridge *et al* (1980) examinaram a captação de uma variedade de metais pela parede celular de *Bacillus subtilis*, modificada quimicamente pela adição de grupos ionizáveis, sendo constatada a complexação, a troca iônica e a precipitação de hidróxidos ou sais na parede celular. Park *et al* (2005) verificaram, através de estudos de análises de isotermas, a ocorrência de multi-interações entre cromo e algas, isto é, inicialmente ocorre a adsorção do metal na superfície das algas, seguido por absorção química lenta, resultando na complexação do cromo.

No processo de biossorção, os íons metálicos são difundidos através da superfície celular e se ligam a sítios específicos que apresentam afinidade química com o metal, sendo um processo constituído por duas etapas. A primeira consiste em uma rápida adsorção dos íons metálicos, carregados positivamente, junto à parede celular, por meio de ligações de superfície, principalmente com grupos iônicos negativos presentes nas superfícies das células,

como o revestimento polissacarídeo encontrado em muitos micro-organismos. Estes locais de ligação possuem grupos funcionais como carboxila, fosfato, amino, S-H e grupos hidroxila, dentre outros. As reações de íons metálicos com os vários grupos funcionais de superfícies biológicas são complexas, numerosas e difíceis de serem quantificadas individualmente. Essa etapa é independente do metabolismo celular (PANDI *et al.*, 2007). Em seguida ocorre a difusão lenta e controlada para o interior da célula (bioacumulação). O transporte para o interior da célula se dá tanto por difusão do íon metálico através da membrana celular, quanto por transporte ativo mediado por uma proteína transportadora. Os metais são concentrados por meio de uma combinação de processos passivos de acúmulo, como precipitações e formação de complexos intra e extracelulares. Porém, existem algumas limitações práticas significativas neste processo, como a inibição do crescimento celular, quando a concentração de íons de metais torna-se muito elevada, assim como as condições do meio, como valores extremos de pH e altas concentrações de sais. A natureza do íon metálico (correlações envolvendo o raio do íon ou a função carga-raio) também pode afetar o processo (BREZONIK *et al.* 1991; DIRILGEN, 2001).

Quatro mecanismos são propostos para explicar o processo de bioabsorção de Cr (VI), sendo estes: adsorção aniônica (BANSAL *et al.*, 2009; SUN *et al.*, 2009), redução seguida de adsorção (PRABHAKARAN *et al.*, 2009), adsorção aniônica e catiônica (HASAN *et al.*, 2008) e redução e adsorção aniônica (AOYAMA, 2003).

Na Adsorção Aniônica, espécies de cromo carregadas negativamente (cromato e dicromato) ligam-se através de atração eletrostática a grupos funcionais carregados positivamente existentes sobre a superfície dos bioabsorventes. Este mecanismo baseia-se no fato de que, em baixos valores de pH, a adsorção de Cr (VI) aumenta, e em altos valores de pH, a adsorção de Cr (VI) diminui. Em pH baixo, os grupos funcionais do bioabsorvente são protonados e atraem facilmente a carga negativa do Cr (VI). Em contrapartida, em pH elevado ocorre a desprotonação e os grupos funcionais tornam-se negativamente carregados repelindo a carga negativa do íon metálico. Em adição à força de atração eletrostática de Coulomb, a complexação superficial desempenha papel importantes na eliminação de Cr (VI) de meios aquosos. (BANSAL *et al.*, 2009; SUN *et al.*, 2009).

Na redução seguida por adsorção do cátion à biomassa, o Cr (VI) é completamente reduzido a Cr (III), na presença de ácido. Em seguida, o Cr (III) é adsorvido a biomassa. A quantidade de adsorção depende da natureza da biomassa (PRABHAKARAN *et al.*, 2009).

No mecanismo de adsorção aniônica e catiônica uma parte do Cr (VI) é reduzida à forma trivalente. O cromo hexavalente (aniônico) e o cromo trivalente (catiônica) são, então, adsorvidos à biomassa (HASAN *et al.*, 2008).

E por fim, têm-se a redução e adsorção aniônica, onde uma parte do Cr (VI) é reduzida a Cr (III), sendo que o Cr (VI), em sua maior parte, fica adsorvido na biomassa, enquanto que o Cr (III) permanece na solução (AOYAMA, 2003).

Segundo Cossich (2000), o mecanismo de ligação entre a biomassa inativa e o poluente depende também do tipo da biomassa, sua preparação e suas propriedades superficiais específicas, além das condições ambientais como pH, temperatura, força iônica e existência de competição com espécies orgânicas ou inorgânicas presentes na solução.

A bioassorção, por ser um processo independente do metabolismo celular, se apresenta frequentemente reversível por métodos não destrutivos, e muitas vezes podem ser consideradas análogas a um processo de troca iônica. Já a bioacumulação, processo dependente do metabolismo, se apresenta, na maioria das vezes, como uma forma irreversível (compartimentação intracelular, ligação com algumas proteínas), necessitando, portanto, de uma recuperação do metal de forma destrutiva. Isto torna as biomassas que captam metais por mecanismos de bioassorção mais atraentes do ponto de vista econômico, servindo de base para o desenvolvimento de “bioassorventes” com potencial para aplicações industriais (RIZZO e LEITE, 2004).

Cossich (2000) aponta que o principal atrativo para o emprego do processo de bioassorção está baixo custo associado a um bom desempenho de remoção, além da possibilidade de uso de materiais naturais abundantes ou resíduos de processos industriais como bioassorventes, alcançando desempenho comparável ao do processo com resinas de troca iônica.

A dessorção de metais pesados de bioassorventes pode ser alcançada utilizando vários agentes eluentes. Entretanto, estes eluentes interagem diferentemente com a biomassa carregada de metal, resultando em diferentes porcentagens de recuperação (SUHASINIA *et al.*, 1999).

2.3.5.2 Redução biológica

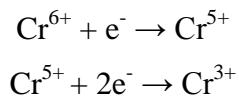
Micro-organismos, como as bactérias, possuem a capacidade de transformar compostos tóxicos presentes no meio em formas precipitadas menos tóxicas e voláteis, através

de reações de oxidação e redução, o que constitui um mecanismo de defesa em ambientes contendo essas substâncias.

Para o caso específico do cromo, a redução de Cr (VI) por micro-organismos na presença de oxigênio, ocorre geralmente, em dois ou três passos, com o Cr (VI) sendo inicialmente reduzido para os estados intermediários Cr (V) e/ou Cr (IV) que são de curta duração, e a posterior redução para o Cr (III), que é termodinamicamente estável. Essa redução geralmente, catalisada por enzimas solúveis, exceto em espécies de *Pseudomonas maltophilia* O-2 e *Bacillus megaterium* TKW3. Com o avanço das tecnologias de imobilização de enzimas, especula-se que a aplicação direta de redutases de Cr (VI) possa ser grande utilidade na biorremediação de Cr (VI) em diversos ambientes (CHIRWA e WANG, 1997).

De acordo com Chirwa e Wang (1997), a redução enzimática do Cr (VI) a Cr (III) é um dos mecanismos de defesa empregados pelos micro-organismos em ambientes contaminados com Cr (VI). A forma reduzida, Cr (III), pode precipitar como hidróxido em pH neutro.

Suzuki *et al* (1992) propõe que a redução do Cr (VI), sob condições aeróbias, ocorre em duas etapas, descritas a seguir.



Primeiramente, o Cr (VI) aceita uma molécula de NADH e gera Cr (VI), e, em seguida, o Cr (VI) aceita dois elétrons para formar o Cr (III) (SUZUKI *et al*, 1992).

A redução anaeróbia de Cr (VI) era considerada como um processo casual que não fornecia energia para o metabolismo bacteriano, até se verificar que certa espécie de bactéria redutora de sulfato (RBS), quando isolada, utilizava a energia gerada durante a redução de Cr (VI) para o crescimento. Na ausência de oxigênio, o Cr (VI) pode servir como acceptor final de elétrons na cadeia respiratória de uma grande variedade de doadores de elétrons, como carboidratos, proteínas, gorduras e hidrogênio (CHEUNG e GU, 2007).

A extensão e os mecanismos de redução de Cr (VI) são variáveis que dependem de diversos fatores, como a fonte a partir da qual são isoladas as espécies, assim como suas características de crescimento. Ambientes contaminados com cromo podem ser uma boa escolha para triagem de micro-organismos com alta capacidade de redução de Cr (VI) (PANDEY *et al*, 2010).

Após a biorredução, o Cr (III) reduzido pode se precipitar, ou se ligar a grupos funcionais ativos na superfície bacteriana ou a constituintes nutricionais, formando complexos, ou ainda permanecer no sobrenadante na forma solúvel. O conhecimento da forma de redução do Cr (III) e de seu estado é essencial para o desenvolvimento de um processo de separação adequado (CHEUNG *et al.*, 2008).

A acumulação de Cr (III) precipitado na superfície da bactéria pode ser tanto ao longo da superfície quanto nas porções interiores (em pequena escala) da estirpe bacteriana. Cheung et al (2006) relataram a presença de Cr (III) depositado ao longo da região da membrana intracelular para *Bacillus megaterium* TKW3. Estudos com *Anthrobacter sp.* e *Bacillus BP-8*, verificaram que quase todo o Cr (III), reduzido do meio contendo Cr (VI), estava presente no sobrenadante (PANDEY *et al.*, 2010).

A Figura 2.8 descreve os mecanismos plausíveis de redução enzimática de Cr (VI) em condições aeróbias e anaeróbias.

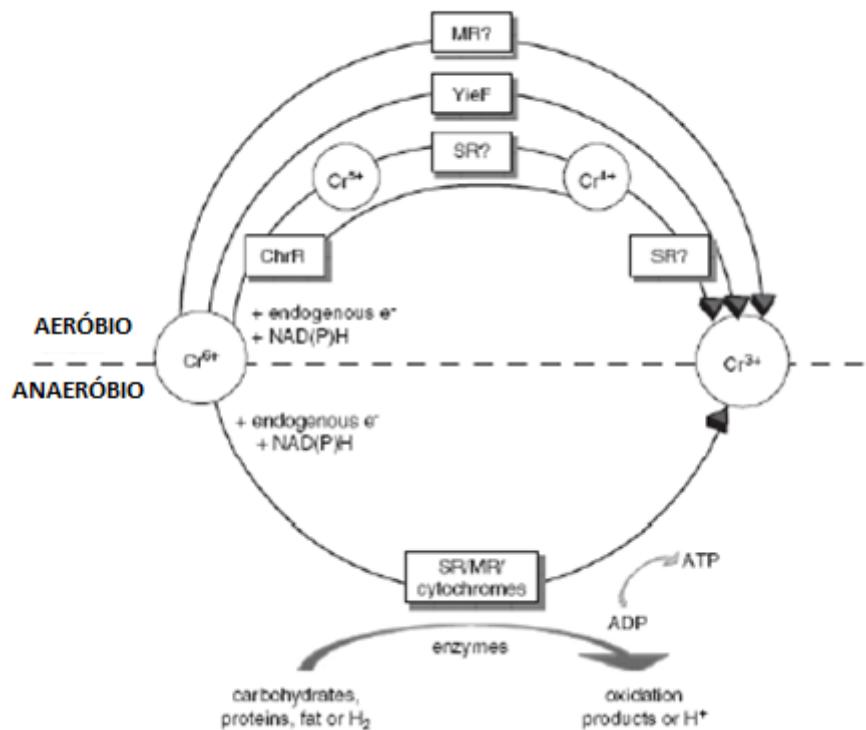


Figura 2.8 - Mecanismos plausíveis de redução enzimática de Cr (VI) em condições aeróbias e anaeróbias (CHEUNG e GU, 2007 apud LELES, 2010).

De acordo com Chen e Hao (1998), os fatores que afetam a redução bacteriana de Cr (VI) são: concentração de biomassa, concentração inicial de Cr (VI), temperatura, pH, fonte de carbono, potencial de oxirredução e a presença de oxiânios e cátions dos metais. Altas concentrações de Cr (VI) são tóxicas para a maioria das bactérias, no entanto, diversas

espécies resistentes ao cromo têm sido identificadas, podendo ser utilizadas em processos de tratamento.

2.3.6 Biossorção e biorredução como alternativas para remoção de cromo

A biossorção de metais por micro-organismos vivos não é um processo fácil devido à toxicidade do metal, que geralmente inibe o crescimento microbiano. No entanto, nos últimos anos, cada vez mais atenção tem sido dada aos biossorventes devido às suas excelentes propriedades de adsorção, baixo custo, e alta disponibilidade (DAS 2002; WANG e CHEN 2009; XIAO *et al*, 2012). Diversos trabalhos recentes relatam a utilização de materiais biológicos, disponíveis localmente, quem podem promover a remoção de metais pesados de águas. A Tabela 2.2 apresenta o uso de alguns micro-organismos, para a remoção de Cr (VI), assim como sua capacidade de sorção.

Tabela 2.2 – Biossorventes (micro-organismos) usados para remoção de Cr (VI)
(Adaptado de Saha e Orvig, 2010)

Espécie	Reino	Capacidade de sorção (mg/g)	Referência
<i>Aeromonas caviae</i>	Bactéria	288,44	Loukidou <i>et al</i> (2004)
<i>Bacillus turigiensis</i>	Bactéria	83,33	Sahin e Osturk (2005)
<i>E.coli</i>	Bactéria	97,70	Gabr <i>et al</i> (2009)
<i>Pseudomonas sp.</i>	Bactéria	95,00	Ziagova <i>et al</i> (2007)
<i>Aspergillus niger</i>	Fungo	117,33	Khambhaty <i>et al</i> (2009)
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Fungo	44,2	Park <i>et al</i> (2005)
<i>Sargassum sp.</i>	Alga	65,0	Saravanan <i>et al</i> (2009)
<i>Ulva lactuca</i>	Alga	92,0	El-Sikaily <i>et al</i> (2007)

Guan *et al.* (1993) estudaram a capacidade de adsorção de Cr (VI) por um consórcio de bactérias desnitrificantes e verificaram que o pH da solução e o estado da biomassa (ativa ou inativa), foram os fatores que mais afetaram a quantidade de metal captada pela biomassa.

Dalcin *et al* (2009) estudaram a influência do pH no estado de oxidação do cromo e verificaram que, em valores de pH menores que 4, ocorria a redução química do cromo hexavalente. Os baixos valores da concentração de Cr (VI) encontrados nos ensaios com pH

igual a 4, indicaram que o mesmo foi provavelmente reduzido a Cr (VI), uma vez que, em meio aquoso, o Cr (III) pode ser encontrado em valores de pH inferiores a 4,5 e no meio ambiente o Cr (VI) pode ser reduzido por substâncias como o Fe^{2+} e ácidos húmicos.

Pandey *et al* (2010) estudaram a redução do cromo hexavalente através de *Bacillus sp.* isolados de solos da mina de cromita. Entre as espécies isoladas, uma estirpe bacteriana (CSB-4), foi identificada e verificou-se que a mesma foi capaz de reduzir o Cr (VI) a Cr (III) em mais de 90, sob condições otimizadas de pH $\sim 7,0$, com 100 mg L⁻¹ de Cr (VI) inicial, em 144 horas de experimento. Segundo esses autores, o isolamento de espécies microbianas nativas, resistentes a ambientes tóxicos, é de suma importância para o desenvolvimento de um possível método biológico para remediação de Cr (VI).

Srinath *et al* (2002) estudaram a bioassorção de cromo por duas culturas puras de bactérias resistentes a cromato. Para tal, foram utilizadas células vivas e mortas, das bactérias *B. coagulans* e *Bacillus megaterium*, e foi constatado que a bioassorção em células mortas era maior.

Zhou *et al* (2012) revisaram o uso revisaram o uso de bactérias magnetotáticas MTB como bioassorventes de metais pesados. As bactérias magnetotáticas são capazes de responder a campos magnéticos devido à presença de nano-partículas ricas em ferro e envoltas por membrana em seu citoplasma, chamadas de magnetossomos. A separação e dessorção de MTB em separadores magnéticos são também discutidas nesse trabalho.

As cianobactérias *Anabaena variabilis* e *Synechococcus* PCC 6301 foram avaliadas quanto às suas capacidades em bioassorver e reduzir o íon cromato (GARNHAM & GREEN, 1995). Nos estudos, a *Anabaena variabilis* foi capaz, em períodos longos, de reduzir Cr (VI) a Cr (III), assim como acumular cromo (III), enquanto que a espécie *Synechococcus* PCC 6301 não foi, interagindo com o íon apenas por bioassorção.

Cossich *et al* (2005) avaliaram o potencial de bioassorção de cromo pela biomassa de *Saccharomyces cerevisiae* alcançando mais de 80% da capacidade de bioassorção da biomassa com um tempo de contato de 8 horas.

O processo de biorredução do cromo hexavalente por ação de bactérias também é alvo de muitas pesquisas, devido a potencial destes micro-organismos em promoverem a redução do íon à forma trivalente, que possui menor toxicidade e mobilidade.

Wang e Xiao (1995) e Wang e Shen (1997) estudaram a redução biológica de Cr (VI) em reatores bateladas (frascos) usando principalmente culturas puras.

Chirwa e Wang (1997) foram os primeiros a reportarem a redução biológica de Cr (VI) em biorreatores de leito fixo. A unidade experimental utilizada consistia em um

biorreator de biofilme com escoamento, sem a necessidade de reabastecimento constante de células (reciclo).

Dermou *et al.*, (2005) reportaram a redução de Cr (VI) em um sistema constituído de um biofiltro "Trickling" em sequência com um reator batelada (SBR) com recirculação, obtendo altas taxas de redução de cromo hexavalente.

Shen e Wang (1995) estudaram a redução do Cr (VI) em um biorreator de crescimento suspenso com escoamento contínuo em dois estágios. O primeiro estágio servia para o crescimento de células de *Escherichia Coli*, onde eram misturadas e, em seguida, bombeadas para o segundo estágio de um reator com escoamento empistonado, onde ocorria a redução do Cr (VI).

Muitos estudos sobre a biorremoção de Cr (VI) utilizando culturas mistas bacterianas também foram desenvolvidos (AMOOZEGAR *et al.*, 2007; DALCIN *et al.*, 2011; LELES *et al.*, 2011; MOURA 2012).

Dalcin *et al.*, (2011), utilizando populações bacterianas resistentes ao cromo em um filtro biológico de fluxo contínuo, alcançou boas taxas de remoção de cromo hexavalente indicando de que esta técnica é factível, eficiente e econômica.

Leles *et al.* (2011) obteve 100% de remoção de Cr (VI) e Cromo Total de um efluente sintético contendo cromo na concentração inicial de 120 mg/L, Neste caso foi utilizado um sistema constituído por um filtro anaeróbio seguido por um biofiltro aerado operando com cultura mista de micro-organismos previamente adaptada.

Diversas pesquisas envolvendo biomassa constituída de resíduos naturais também são encontradas na literatura, como: resíduos de castanha (YAO *et al* 2010), casca de amendoim (LIU *et al*, 2010), (FENG *et al* 2009), casca de arroz (MIMURA *et al*, 2010), bagaço de cana-de-açúcar (KARNITZ JÚNIOR *et al*, 2009), dentre outros materiais celulósicos (KARNITZ JÚNIOR *et al*, 2009).

Bhowal *et al* (2011) examinaram a remoção de Cr (VI) de uma solução aquosa por meio da casca de fruta de tamarindo (*Tamarindus indica*) em um leito compactado rotativo (RFB) com recirculação contínua de um determinado volume de solução. Souza *et al* (2012), estudando a biossorção de Cr (III) por resíduos de laranja in natura e quimicamente modificados, constatou que o processo é dependente do pH, sendo que a capacidade de interação do íon com a biomassa foi maior em valores de pH mais elevados.

Saucedo-Rivalcob *et al* (2010) utilizaram membranas híbridas constituídas de poliuretano-queratina para remoção de Cr (VI) em um sistema de filtragem, com baixo tempo de contato em fluxo contínuo, e a remoção máxima alcançada foi de 38%, a pH neutro.

Existem três razões prováveis que restringem o processo de biossorção de cromo hexavalente a apenas estudos em laboratórios, que são: o fato de o mecanismo não ser ainda totalmente compreendido, as deficiências da tecnologia de biossorção e o pouco número de pesquisas relacionadas às modificações químicas nos biossorventes e à mistura de dois tipos diferentes destes. Nesse sentido, os aspectos mais relevantes, na transferência do processo de biossorção de escala laboratorial para a industrial, estão relacionados à: modificação química dos biossorventes, otimização dos parâmetros, misturas de diferentes biossorventes e ao estudo dos mecanismos de biossorção (SAHA e ORVIG, 2010).

Algumas técnicas analíticas têm sido utilizadas para estudar a ligação de cromo hexavalente a biossorventes, dentre estas estão: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier ou por Espectroscopia no Infravermelho (IV ou FTIR) (MURPHY *et al*, 2008); Espectroscopia de UV-vis (ELANGOVAN *et al*, 2008); Espectrometria de Absorção Atómica (AAS) (ALTUNDOGAN *et al*, 2007), Microscopia de Elétrons (SEM) e Microscopia Eletrônica de Transmissão e Varredura (TEM) (WENG *et al*, 2008); Difração de raios-X (DRX) e a Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS) (HONG *et al*, 2008).

Ainda existem muitos desafios no campo de separação e recuperação de biossorventes após o processo de remoção de metais. Amorim (2000) estudaram o processo de dessorção de Cr (VI) ligado a algas marinha do gênero *Sargassum Sp.*, após biossorção, utilizando 3 tipos de eluentes: HCl, HgSO₄ e EDTA, e o EDTA se mostrou o melhor eluente com uma capacidade de 52% de dessorção. Duarte *et al* (2012) avaliaram a capacidade de remoção de Cr (VI) de efluentes reais de galvanoplastia por esferas de quitosana-Fe (III) pelo método de batelada e de coluna de leito fixo. Para dessorção do Cr (VI) impregnado nas esferas, foram utilizadas soluções extratoras de EDTA ou HCl 0,1 mol L⁻¹, alcançando remoção máxima do Cr (VI) das esferas em um tempo de contato de 48 horas.

2.3.7 Curvas de ruptura

Muitos processos industriais utilizam a adsorção em leito fixo, no qual o adsorvente está na forma de “pellets” confinados em uma coluna por onde escoa o fluido. O projeto destas colunas é baseado nas curvas de ruptura.

As curvas de ruptura são apresentadas na forma gráfica e expressam a dependência da variável dependente, representada pela razão entre as concentrações do soluto na saída do

leito e na alimentação (C/C_0), com a variável independente, o tempo (t), para uma dada vazão de alimentação, temperatura de operação e concentração de soluto presente na alimentação. A forma da curva de ruptura fornece informações quanto à força de interação entre o adsorvato e o adsorvente. O ponto de ruptura (PR) de uma coluna é aquele no qual a concentração de saída da coluna alcança pontos indesejados no adsorvato. É definido arbitrariamente. O ponto de exaustão (PE) indica o completo esgotamento da coluna, no qual a razão C/C_0 atinge o valor unitário. O aumento na concentração na alimentação faz com que a saturação ocorra mais cedo e afete o processo de difusão na coluna. O comportamento curvilíneo da curva delineia uma região do leito na qual está ocorrendo adsorção (GEANKOPLIS, 1993 *apud* LELIS, 2010).

A capacidade de adsorção do adsorvente natural, sintético ou biomassa, é avaliada através de um balanço de massa no leito, segundo a Equação 2.1 a seguir.

$$q = \frac{Q C_0}{m} \int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (2.1)$$

Em que:

q = quantidade de adsorvato retida no leito no tempo t , por grama de adsorvente (mg/g)

Q = vazão volumétrica de alimentação (L/h)

C_0 = concentração de adsorvato na alimentação (mg/L)

m = massa de adsorvente no leito (g)

t = tempo

Segundo Santos *et al* (2003) *apud* Leles (2010), a equação de Michaelis-Mentem pode ser adaptada para sistemas adsorvidos de acordo com a Equação 2.2:

$$q = \frac{q_{\max} t}{k + t} \quad (2.2)$$

Na equação apresentada, q_{\max} é o valor de saturação do adsorvato por unidade de massa de adsorvente. A relação q_{\max}/k corresponde à taxa inicial de adsorção determinada no limite de $t \rightarrow 0$, e são obtidos por ajustes matemáticos.

2.4 - Estudo Hidrodinâmico: Determinação dos tempos de residência (DTR)

Dois tipos de escoamento ideais são conhecidos e empregados em projetos, sendo estes o tubular empistonado ("plug flow") e o de mistura perfeita ("backmix flow"). Os métodos de projeto baseados nestes modelos de escoamento são relativamente simples, e em grande parte dos casos, o escoamento se aproxima com erro desprezível do comportamento ideal. Por outro lado, os projetos que levam em conta os desvios da idealidade são mais complexos e ainda não estão bem desenvolvidos. Os desvios podem ser causados pela formação de canais, pelo reciclo de fluído, pelo aparecimento de regiões estagnantes ou por outros fenômenos não considerados nas hipóteses dos modelos ideais. (FROMENT e BISCHOFF, 1979).

Por percorrem diferentes caminhos dentro do reator, os elementos do fluído podem gastar tempos diferentes para passarem através do mesmo. A distribuição destes tempos para a corrente que deixa o reator é chamada de distribuição do tempo de residência (DTR) do fluído (SANCHO e RAO, 1992).

Dessa forma, no projeto de reatores com escoamento não ideal é necessário saber o que está acontecendo dentro do mesmo. O ideal é ter um mapa completo da distribuição de velocidade para o fluído, no entanto isso é muito difícil de ser obtido na prática. Para superar tais dificuldades, existe um número mínimo de parâmetros que devem ser determinados para que o projeto seja possível. Em muitos casos, o conhecimento do tempo em que as moléculas individuais permanecem no reator, isto é, qual a distribuição do tempo de residência do fluído que está escoando, é suficiente para o projeto. Desse modo, o estudo hidrodinâmico do processo, através da determinação da DTR, permite uma boa caracterização da unidade experimental, consistindo em uma ferramenta importante e decisiva para o bom desempenho do reator.

Modelos matemáticos, com parâmetros a serem ajustados a partir de dados experimentais, constituem-se como outra ferramenta, além da DTR, para prever o comportamento do escoamento em reatores reais. Tais parâmetros são correlacionados como funções de propriedades do fluído, do escoamento e da configuração do reator. Para o escoamento em reatores com leito fixo, o modelo de dispersão axial é o mais adequado. Já

para reatores de mistura em série, o modelo de tanques em série é o que melhor representa o escoamento (FOGLER, 1999).

2.5 – Biorreatores Híbridos

Os processos biológicos de tratamento podem ser classificados de acordo com a localização da biomassa dentro do ambiente reacional, seja ele um reator, filtro ou lagoa, dividindo-se em dois grandes grupos, sendo estes: processos com biomassa em suspensão e processos com biomassa fixa. Cada um desses processos tem suas próprias características e requerem diferentes condições operacionais. A junção dos mesmos dá origem a um terceiro grupo, conhecido como sistema híbrido, o qual agrupa as vantagens inerentes aos dois, conforme Figura 2.9 (MÜLLER, 1998; GEBARA 1999).

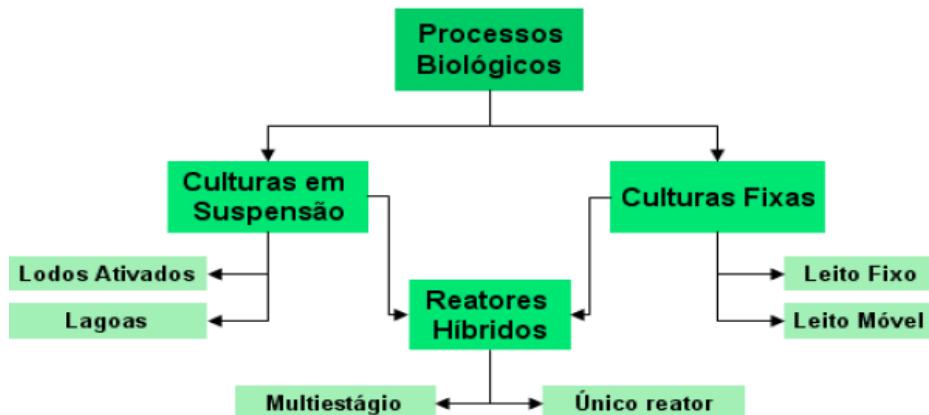


Figura 2.9 – Classificação de processos biológicos (Gebara, 1999).

De acordo com Ochoa *et al* (2002), os biorreatores híbridos são caracterizados por conter biomassa fixa (biofilme) e biomassa em suspensão (lodo ativado) em um mesmo volume reacional, aumentando assim a quantidade de biomassa no reator e, consequentemente, otimizando a depuração biológica. Esses biorreatores surgiram como uma alternativa ao sistema convencional de lodos ativados, visando o aumento do desempenho de estações de tratamento de esgotos.

Outras vantagens dos reatores híbridos são a maior capacidade de retenção da biomassa e a melhor decantabilidade do lodo (WOLFF, 2005). Wolff *et al* (2004) verificaram que a velocidade máxima de decantação observada nos reatores híbridos estudados, com idade do lodo de 10 dias, foi duas vezes maior que a observada em um reator de lodo ativado

clássico, tomado como parâmetro de comparação. Tal fato também foi verificado por outros pesquisadores, como WANNER (1998), ØDEGAARD (2000) e GEBARA (1999), e indica uma melhoria em relação ao processo de lodos ativados convencionais. A sedimentabilidade do lodo é o fator fundamental para o bom desempenho do processo de lodos ativados e deve ocorrer de maneira adequada, de forma atingir a concentração microbiana necessária no tanque de aeração (SANT'ANNA Jr, 2010).

Os biorreatores híbridos estão sendo amplamente reconhecidos e utilizados no mundo, por apresentarem um desempenho estável e por serem capazes de combinar processos que envolvem organismos de rápido e lento crescimento. Além disso, o uso de biorreatores híbridos têm se mostrado eficiente para a remoção simultânea de carbono e nitrogênio, sendo que, quando comparados com os processos de lodos ativados, estes apresentam de fato maior eficiência de nitrificação, independente da idade do lodo (WANNER *et al*, 1998).

Os sistemas híbridos podem ser classificados em dois grupos, de acordo com o estado do material suporte. No primeiro, o meio suporte é firmemente fixado no reator, enquanto que no segundo, os suportes são móveis ou flotantes, permanecendo em livre suspensão (WOLFF *et al*, 2004).

Segundo Metcalf e Eddy (2003), existem mais do que seis variações nos processos nos quais o material suporte é fixo. Entre algumas dessas variações tem-se: processos Ringlace® e BioMatrix®, processo Bio-2 Sludge® e RBCs submersos. Há mais que dez variações nos processos de tratamento no qual o material suporte se encontra suspenso, como por exemplo, o Captor®, o Linpor® e o Kaldnes®. Os materiais suportes que são utilizados nesses sistemas geralmente possuem elevada superfície específica para o crescimento bacteriano.

Outra classificação para este sistema pode ser feita baseando-se no número de estágios do processo, o qual pode ser conduzido em multi-estágios ou em apenas um reator (GEBARA, 1999).

2.5.1 Sistemas únicos

Os sistemas únicos caracterizam-se por apresentarem em um mesmo reator a biomassa fixa e suspensa. Esse tipo de sistema pode ser classificado em: “Sistema único com material suporte fixo”, como o processo Ringlace® e Bio-2 Sludge, e em “Sistema único com material suporte móvel no reator”, como o Kaldnes® e o MBBR®.

O sistema Ringlace® foi desenvolvido no Japão em 1970 e passou a ser utilizado nos EUA em 1990, sendo que atualmente existem mais de 400 instalações Ringlace® no mundo

inteiro. No sistema Ringlace®, um suporte fixo de PVC modificado ou outros materiais sintéticos, constituídos por anéis com fios ondulados em tramas, é colocado do topo ao fundo, em uma estrutura fixa, que é instalada em um tanque aerado. A estrutura oferece uma área superficial específica entre 120 a 500 m²/m³ do volume do tanque (METCALF e EDDY, 2003). Esse sistema tem sido geralmente utilizado para aumentar a eficiência da remoção de DBO e nitrificação no tratamento de águas residuárias, sem requerer a instalação de um novo tanque de aeração (RINGLACE BIOMEDIA, 2006). Segundo EPA (1993), geralmente, de 25 a 50 % do tanque de aeração é preenchido com o suporte. As vantagens desse sistema estão na redução na produção e melhora na sedimentabilidade do lodo, a não necessidade de manutenção, a melhoria na taxa de nitrificação e promoção de uma alta remoção de DBO (RINGLACE BIOMEDIA, 2006).

O Bio-2-Sludge foi implementado entre os anos 1982 e 1988 por Weber-Ingenieure, pela combinação das vantagens do processo de lodos ativados com reatores de biofilme. Esse processo consiste em um sistema híbrido, no qual um reator de lodos ativados é preenchido com um meio suporte fixo e submerso no reator, com porcentagem de 16 a 26 % do volume do mesmo (WOLFF, 2005). O ar difuso ascendente passa pelo meio suporte e desse modo induz a circulação dentro do tanque, a qual é suficiente para alcançar o efeito necessário de mistura (MÜLLER, 1998).

O reator de biofilme em bateladas sequenciais (RBBS) ou reator híbrido em bateladas sequenciais (RHBS) consiste na adição de material suporte móvel ou fixo em um reator de lodos ativados com fluxo intermitente. Oferece vantagens como: possibilidade de utilização de suportes plásticos reciclados com baixa densidade, obtendo-se redução nos custos de energia (WOLFF, 2005), melhoria na decantabilidade do lodo e maior capacidade de retenção de biomassa no reator (ØDEGGARD *et al*, 1994), possibilidade de reabilitação de instalações biológicas existentes para a eliminação de nitrogênio (MÜLLER, 1998), diminuição do volume requerido e fácil operação quando comparado com sistemas convencionais de lodos ativados (ANDREOTTOLA *et al*, 2005).

Wolff *et al* (2004) estudaram o desempenho de um biorreator híbrido em termos de nitrificação e redução de carbono de esgoto sanitário coletado da rede pública, utilizando diferentes suportes fixos no interior do mesmo.

O Kaldnes® é um reator de biofilme com leito móvel agitado e aerado. O processo consiste na adição de pequenos materiais suporte em formato cilíndrico, feitos de polietileno, em um tanque de aeração para o crescimento do biofilme. Os materiais preenchem de 25 a 50 % do volume do tanque de aeração (METCALF e EDDY, 2003).

No início dos anos 90, foi desenvolvido na Noruega o reator de leito móvel com biofilme (“Moving bed biofilm reactor”- MBBR - European Patent nº 0,575,314, US Patent nº. 5,458,779). O desenvolvimento do processo MBBR esteve diretamente relacionado à idéia central de congregar, em um único sistema, as melhores características do processo de lodo ativado e as melhores características do processo com biofilmes, deixando de lado as características indesejáveis de cada processo, sendo dessa forma considerado como um biorreator híbrido. O sistema MBBR utiliza todo o volume útil do reator para o crescimento do consórcio microbiano. Além disso, apresenta algumas vantagens em relação a seus concorrentes, como a perda de carga no escoamento do fluido, levando grande vantagem em relação aos sistemas de leito fixo, os quais apresentam perda de carga relativamente alta e podem sofrer entupimento ou colmatação do leito. Contrariamente ao sistema de lodo ativado, o MBBR não necessita de reciclo de lodo, visto que o crescimento da biomassa se dá em suportes que se movem livremente no volume reacional, e que são mantidos no interior do reator com auxílio de uma peneira instalada na saída. As desvantagens do MBBR estão relacionadas aos custos operacionais relativamente altos, especialmente no que tange ao critério de energia e à necessidade de dispositivos que propiciem aeração adequada e a movimentação dos suportes móveis (RUSTEN *et al.*, 2006).

O MBBR foi amplamente estudado por vários autores como Rusten *et al* (2006), Hem *et al* (1994) e Pastorelli *et al* (1997), com objetivo de se verificar a remoção de nitrogênio amoniacal e de matéria orgânica de efluentes.

2.5.2 Sistemas Combinados ou Multiestágios

O objetivo dos sistemas combinados Filtro/Tanque ou vice versa, é a remoção carbonácea e a nitrificação, sendo que ambos usam um filtro biológico e um tanque de lodos ativados e um decantador final. O filtro biológico é usado para oxidação parcial carbonácea. O tanque de lodos ativados deve ser operado com uma idade de lodo suficiente para garantir a nitrificação (EPA, 1993).

Poucos estudos sobre o uso de biorreatores híbridos para remoção de metais, ou mesmo de matéria orgânica em efluentes contendo tais compostos, como é o presente caso aqui investigado, são encontrados na literatura. A maior parte dos trabalhos se referem a remoção de matéria orgânica e nitrogênio de efluentes com características de esgoto doméstico.

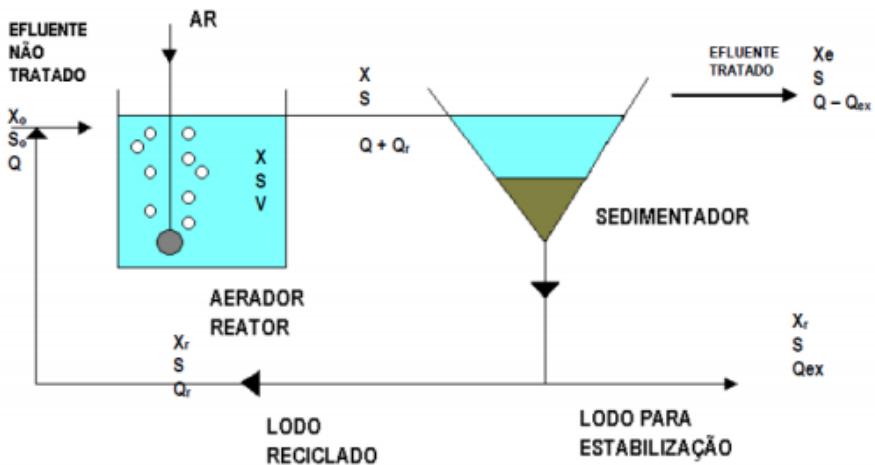
Na sequência são apresentadas as características dos processos com biomassa em suspensão e com biomassa fixa, nas quais se fundamenta o funcionamento dos biorreatores híbridos.

2.5.3 Biomassa em suspensão

Sistemas naturais, como lagoas de estabilização ou de biomassa floculada e os lodos ativados, são exemplos de processos convencionais de tratamento com biomassa em suspensão. Este processo é o mais usado no tratamento de águas residuárias domésticas e industriais (METCALF e EDDY, 2003).

O objetivo do processo de lodos ativados é remover a matéria orgânica solúvel e em suspensão presente nos efluentes, e converter esse material em flocos microbianos para serem posteriormente separados da mistura por método gravitacional. O floco é produzido pelo crescimento de bactérias zoóglacias e/ou outros organismos na presença de oxigênio (JORDÃO e PESSOA, 1995).

O processo de lodos ativados ocorre em unidades denominadas tanques de aeração ou reatores biológicos, como descrito na Figura 2.9. Nessas unidades, a biomassa de micro-organismos metaboliza a matéria orgânica presente no efluente sanitário ou industrial (afluente ao processo), sendo o suprimento de oxigênio realizado através de ar, utilizando difusores ou aeradores, ou utilizando-se oxigênio puro. O “liquor” formado segue para um tanque de decantação (ou flotação) para separação de fases, provocando parcial adensamento do material sedimentado. O lodo separado é reciclado de volta ao tanque de aeração, aproveitando-se a biomassa formada. O excedente de biomassa é submetido a tratamento específico ainda por meios biológicos (anaeróbios ou aeróbios), ou químicos, ou por incineração, ou então são diretamente enviados à desidratação e/ou disposição final. O efluente tratado (líquido clarificado) segue para o vertedor do decantador onde ocorreu a separação. O processo pode ser conduzido em fluxo contínuo ou em bateladas (CAVALCANTI, 2012).



X_e e X_o =concentração de sólidos em suspensão no afluente e efluente final (mgSSV/L ou gSSV/m³)
 S_o = concentração de substrato no afluente (mgDQO ou mgDBO/L ou gDQO ou DBO/m³)
 S ou X = concentração de sólidos ou substrato no reator (mg/L ou g/m³)
 X_r =concentração de sólidos no lodo recirculado (mg/L ou g/m³)
 Q =vazão (m³/d)
 Q_r =vazão de recirculação ou reciclo (m³/d)
 Q_{ex} =vazão de lodo excedente (m³/d)

Figura 2.10 – Esquema do processo de lodos ativados e suas variáveis (Campos, 2000)

As modalidades de lodos ativados mais utilizadas para o tratamento de despejos industriais são a convencional, a de mistura completa e a de aeração prolongada (oxidação total).

O processo convencional, também conhecido como “plug flow” ou fluxo de pistão, é constituído por um tanque aerado, um decantador secundário e um dispositivo de reciclo de lodo. A montante do reator há uma unidade de decantação primária, de forma a remover os sólidos sedimentáveis do esgoto bruto. As águas residuárias adentram ao tanque de aeração, juntamente com o lodo recirculado, sendo misturadas com o oxigênio, que é aportado constantemente ao longo do tanque, porém com a demanda crescente. No tanque de aeração ocorre conjuntamente a floculação e oxidação da matéria orgânica, seja ela coloidal, dissolvida ou em suspensão. A biomassa permanece mais tempo no sistema do que o líquido afluente, o que garante uma alta eficiência na remoção da DBO. A concentração de biomassa no reator é bastante elevada, devido a recirculação dos sólidos (bactérias) sedimentados no fundo do decantador secundário. Há necessidade da remoção de uma quantidade de lodo equivalente a que é produzida. Este lodo removido necessita de uma estabilização na etapa de tratamento do lodo. O fornecimento de oxigênio é feito por aeradores mecânicos ou por ar difuso. O processo é conduzido na fase de crescimento logaritmo e na fase de síntese. (SANT'ANNA JR, 2010; CAVALCANTI, 2012).

O processo de aeração prolongada, ou de oxidação total, é o mais popular dentre as variantes do processo de lodos ativados, sendo bastante utilizado para o tratamento de efluentes industriais com vazões menores que os esgotos sanitários, embora, muitas vezes, possuam elevada carga orgânica. A diferença, em relação ao processo convencional, é que a biomassa permanece mais tempo no sistema (os tanques de aeração são maiores), além de não possuir, geralmente, unidades de decantação primária. Já o processo de mistura completa é caracterizado pelo fato de, tanto o afluente, como o lodo reciclado, serem introduzidos em várias do reator biológico ao longo de um canal central. O líquor é extraído ao longo dos canais de saída situados nas extremidades do reator. A carga orgânica e a demanda de oxigênio são constantes ao longo do tanque (CAVALCANTI, 2012).

2.5.4 Biomassa fixa

Os processos com biomassa fixa são conduzidos em reatores de biofilme com leito fixo, como os filtros biológicos percoladores e os biofiltros aerados submersos; e em reatores de biofilme com leito em suspensão, como os biodiscos e os reatores de leito expandido ou fluidizado (LAZAROVA e MANEM, 1994)

Nesse tipo de processo, os micro-organismos são fixados a um suporte inerte, cujas características como tamanho, geometria e tipo de material, influenciam diretamente na cinética de remoção dos poluentes. A manutenção de uma concentração elevada de micro-organismos ativos no suporte garante uma maior estabilidade do sistema (capacidade de absorver as grandes variações de cargas orgânicas), baixo tempo de retenção hidráulica com elevada velocidade de remoção, menor produção de lodo, além da possibilidade de reatores mais compactos. A aplicação continua de esgotos sobre o meio suporte possibilita o desenvolvimento de condições favoráveis ao crescimento de uma flora e fauna mista de micro-organismos, mantendo um equilíbrio biológico suficiente para decompor a matéria orgânica afluente (TAVARES, 2008).

Os biofilmes suportam uma grande variedade de população microbiana em variadas locações dentro deste, podendo-se ter uma camada interna (anóxica/anaeróbia) sem oxigênio e uma camada externa (aeróbia) com oxigênio, as quais podem degradar diferentes substratos. A capacidade de isolamento do glicocálix ao redor dos micro-organismos conferem ao processo menor sensibilidade a toxicidade de certos elementos encontrados no esgoto e a condições ambientais adversas, o que constitui uma vantagem sobre os sistemas clássicos de lodos ativados (BISHOP, 1997). Outra vantagem dos reatores de biomassa fixa, quando

comparados aos sistemas de lodos ativados, é a menor dependência dos processos de decantação e separação final do lodo presente no efluente tratado (RODGERS *et al.*, 2006).

Entre alguns materiais suporte que estão sendo utilizados nos reatores de biofilme têm-se: PVC (Policloreto de Vinila) (BORTOLLATO, 2004), PET (Polietileno Tereftalato) (BORTOLLATO, 2004), plástico reciclado e polietileno (PAUL *et al.*, 2007), chapas de PVC (ZHAN *et al.*, 2006), polipropileno (ANDREOTTOLA *et al.*, 2005), OSBG® (Optimized Support for biological Growth) (WOLFF, 2004) partículas Kaldnes® (ØDEEGARD *et al.*, 1994; RUSTEN *et al.*, 2006).

A Figura 2.11 descreve os mecanismos envolvidos com o transporte e a degradação de substratos em biofilmes.

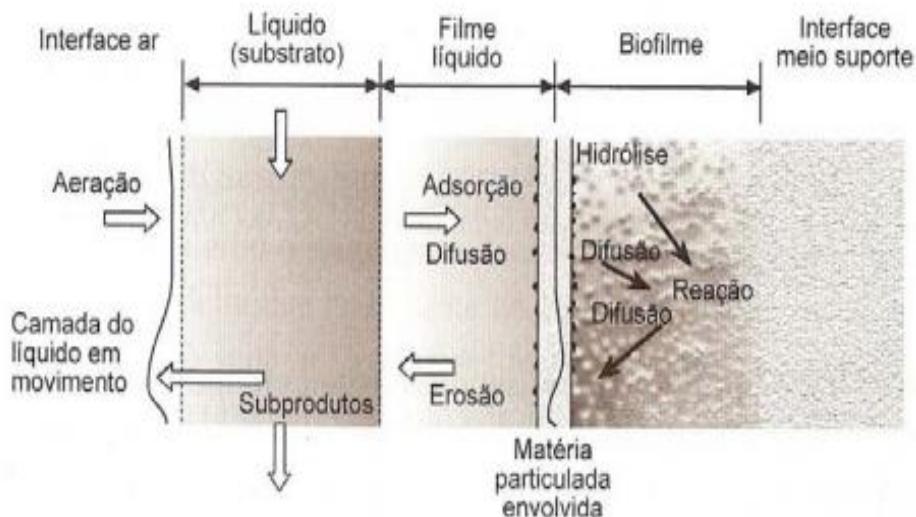


Figura 2.11 - Mecanismos e Processos envolvidos com o transporte e a degradação de substratos em biofilmes (Gonçalves *et al.*, 2001).

Como desvantagens dos reatores de biofilme têm-se: a necessidade de retrolavagem nos filtros fixos aerados, a elaboração de métodos para separação da biomassa do meio suporte nos leitos fluidizados, os riscos de entupimento nos filtros de areia e turfa e a separação dos materiais suporte nos reatores de biofilme com leito móvel (RODGERS *et al.*, 2006).

2.6 - Combinação de processos aeróbio e anaeróbio

Hunter *et al* (1986) sugerem que o mecanismo mais eficiente para a remoção da matéria orgânica envolve a alternância entre processos oxidativos (aeróbios) e redutores

(anaeróbios). A combinação desses processos proporciona reduções nos custos de implantação, menor requerimento de energia, além de produzir menor quantidade de resíduo (lodo) a ser disposto.

Segundo Chernicaro (2007), em reatores anaeróbios a produção de biomassa é inferior quando comparada a verificada em reatores aeróbios, o que pode ser explicado pela quantidade de energia liberada por unidade de biomassa. Enquanto que o processo anaeróbio libera menos energia, o que implica em menor crescimento da biomassa, o aeróbio libera mais, fazendo com que a multiplicação dos micro-organismos seja superior.

De acordo com Campos e Dias (1989), a menor produção de lodo implica em um período muito grande para a formação da biomassa celular inicial. Um pré-requisito básico para uma eficiente remoção em sistemas anaeróbios é a presença de grande massa de micro-organismos, a qual deve permanecer por um longo período no reator, ou seja, o tempo de retenção celular (TRC) deve ser elevado. Nos sistemas clássicos isso era conseguido através do aumento do tempo de detenção hidráulico (TDH), ou através de recirculação de lodo. No entanto, o aperfeiçoamento de técnicas de imobilização de micro-organismos na forma de grânulos, flocos ou biofilme aderido a suportes inertes, contribuiu para o desenvolvimento de configurações mais modernas de reatores anaeróbios, nas quais o TRC é, geralmente, superior ao TDH.

Um sistema combinado bastante difundido no Brasil é o que emprega o reator anaeróbio de fluxo ascendente (UASB), seguido de pós-tratamento aeróbio com filtros biológicos percoladores (BFP) ou biofiltros aerados submersos (BAS), devido à dificuldade que os reatores anaeróbios têm em produzir um efluente que atenda aos padrões estabelecidos pela legislação ambiental brasileira. O sistema do tipo UASB caracteriza-se por apresentar uma zona de digestão, localizada na parte inferior, onde existe uma manta de lodo que é responsável pela digestão anaeróbia do efluente, e uma zona de sedimentação localizada na parte superior do reator. A eficiência de remoção de matéria orgânica nesse sistema é de cerca de 60 a 75 %. Os BFP e BAS desempenham um papel fundamental, adequando o efluente tratado aos requisitos da legislação ambiental. Além disso, o excesso de lodo não estabilizado removido destes reatores pode ser encaminhado para o UASB para ser estabilizado por digestão anaeróbia, tornando desnecessária uma unidade especialmente projetada para essa finalidade (CHERNICHARO, 2000).

Dentre as principais vantagens do processo aeróbio, em relação ao aeróbio, estão a alta taxa de crescimento microbiano, a maior estabilidade operacional, a maior eficiência de degradação de poluentes e a boa capacidade de remoção de NH_4^+ . Já as desvantagens estão

relacionadas à maior geração de lodo a ser tratado, o que pode ocasionar a acumulação de metais pesados e compostos orgânicos; e ao maior consumo de energia, devido a introdução artificial de oxigênio no sistema

Por outro lado, quando comparado ao processo aeróbio, o processo anaeróbio apresenta como principal vantagem, além da menor geração de lodo e menor consumo de energia como já mencionado, a produção de gás metano (CH_4), o qual pode ser aproveitado como fonte de energia alternativa. As desvantagens deste processo são a menor eficiência de remoção de matéria orgânica (necessitando geralmente de um pós-tratamento), a maior sensibilidade a substâncias tóxicas e a geração de sulfeto de hidrogênio (H_2S), substância que causa mau odor, além de corrosão em estruturas metálicas (VON SPERLING, 2002).

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

3.1 - Etapas

O presente estudo foi realizado de acordo com as etapas apresentadas no fluxograma a seguir.

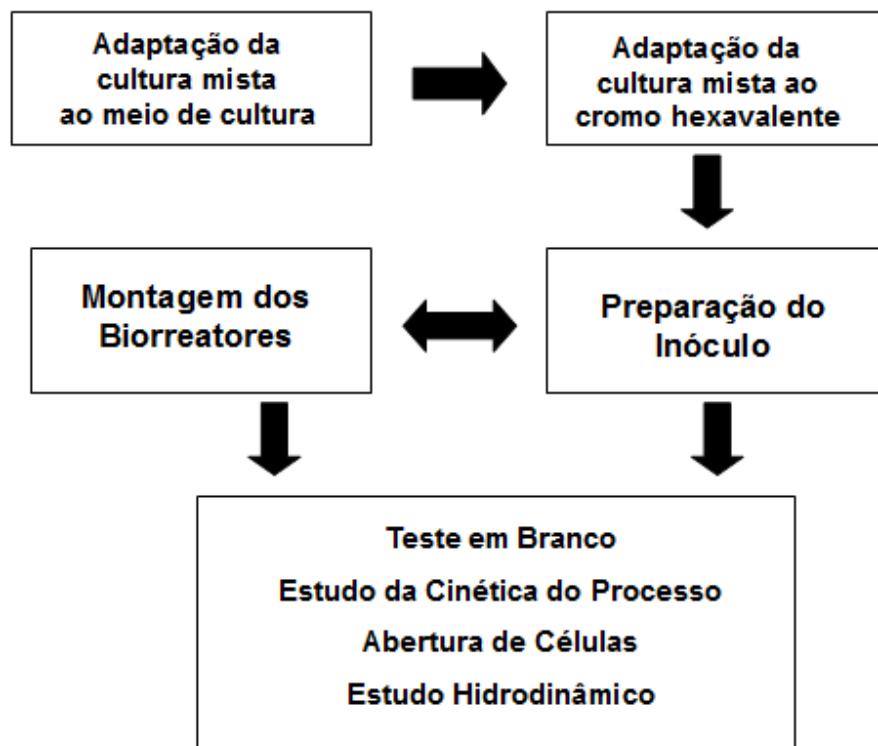


Figura 3.1 – Etapas do trabalho.

3.2 - Fonte dos micro-organismos utilizados

Para a realização do estudo, foram utilizadas amostras de cultura mista de micro-organismos obtidas do lodo de uma indústria de curtume localizada na cidade de Franca e fornecida pela Associação dos Manufatores de Couros e Afins do Distrito Industrial de Franca/SP (AMCOA). Estes micro-organismos, por serem provenientes de curtumes, já foram

expostos a ambientes contendo Cr (VI) e, portanto já possuem certa resistência à presença deste contaminante.

3.3 - Adaptação da cultura mista ao meio de cultura

Para proporcionar o crescimento dos micro-organismos, as amostras da cultura mista foram adicionadas a erlenmeyers contendo o meio sintético descrito na Tabela 1. O meio de cultura teve inicialmente seu pH ajustado para 6, com NaOH e HCl 0,1 N.

Tabela 3.1 – Composição do meio de cultura

Componentes	Concentração (g/L)
NH₄Cl	1,0
K₂HPO₄	0,5
FeSO₄.7 H₂O	0,001
MgSO₄.7 H₂O	0,2
CaCl₂.2 H₂O	0,001
CH₃COONa.3 H₂O	6,0
Extrato de Levedura	0,5

Leles (2010) utilizando o meio de cultura acima descrito, em um sistema constituído por dois filtros biológicos operando com cultura mista, verificou, através de um Planejamento Experimental do tipo Delineamento Composto Central (DCC), que as concentrações de cloreto de amônio e acetato de sódio que maximizaram a remoção de Cr (VI) e COT, foram de 1 g/L e 6 g/L respectivamente. Desse modo, optou-se por utilizar este meio no presente trabalho.

Dermou *et al* (2005) também usaram 1 g/L de NH₄Cl como fonte de nitrogênio em seus experimentos, obtendo remoções significativas de cromo hexavalente. Conforme verificado por Leles (2010), utilizando-se acetato de sódio na faixa de 6 g/L, obtém se a concentração de COT acima de 1000 g/L no meio, concentração, esta, geralmente encontrada em efluentes industriais.

Inicialmente, realizaram-se cultivos sucessivos, a fim de verificar a adaptação dos micro-organismos ao meio de cultura e obter o aumento do inóculo. O procedimento é ilustrado no esquema da Figura 3.2.

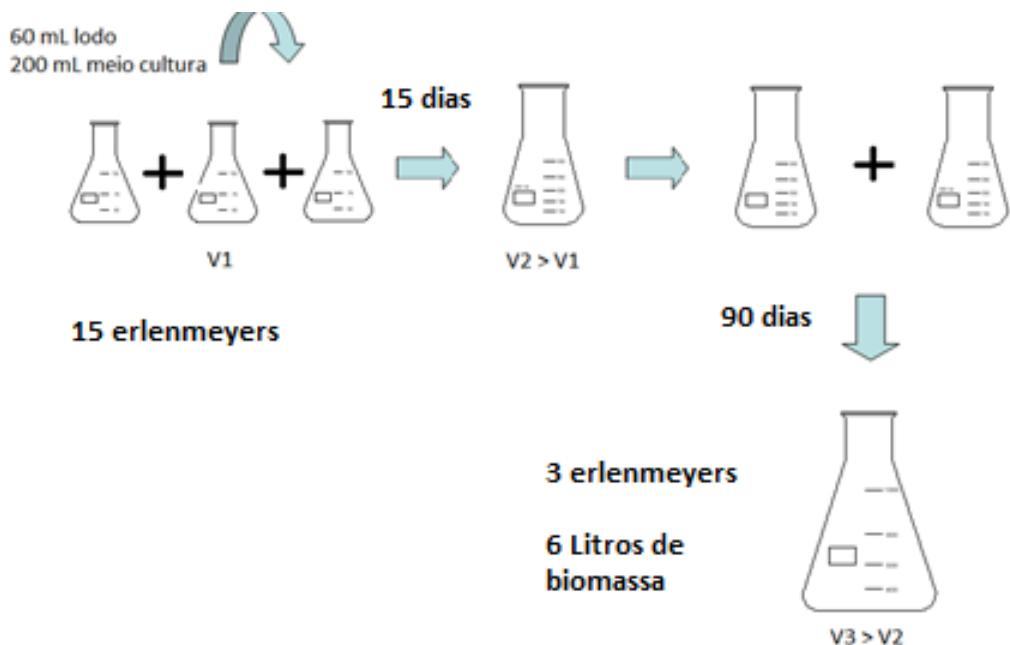


Figura 3.2 – Esquema simplificado do procedimento utilizado para aumento do inóculo

Distribuiu-se o volume de lodo disponível em 15 erlenmeyers de 500 mL, cada um contendo aproximadamente 60 mL de lodo e 200 mL do meio de cultura descrito na Tabela 3.1. Os erlenmeyers contendo o meio de cultura e os micro-organismos foram mantidos em bancada, a temperatura ambiente de $27 \pm 1^{\circ}\text{C}$, por 48 horas, sendo feita agitação manual algumas vezes ao dia. Ao fim de cada ciclo de 48 horas, procedeu-se ao descarte do sobrenadante e o volume descartado foi reposto com novo meio de cultura. Quinze dias após o início dos experimentos, passou-se a juntar os sólidos de 3 em 3 erlenmeyers, transferindo os para outros de volumes maiores, até a obtenção de três amostras, contidas em erlenmeyers de 2 litros, totalizando um volume de aproximadamente 6 litros (biomassa + meio de cultura). Essa etapa de adaptação durou 90 dias. Nessas três amostras, foi estimada a concentração de biomassa obtida, através da análise dos Sólidos Voláteis em Suspensão (SSV), segundo APHA (1989), assim como a viabilidade celular, pelo método de Plaqueamento.

3.4 - Adaptação da cultura mista ao cromo hexavalente

A cultura mista utilizada neste estudo já havia sido exposta ao cromo. Deste modo, procedeu-se, a uma readaptação de tais micro-organismos, utilizando-se duas concentrações diferentes de cromo, que foram adicionadas ao meio de cultura, descrito na Tabela 3.1. As concentrações de cromo estudadas foram de 40 e 80 mg/L, utilizando como fonte de cromo

hexavalente o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$). Para se obter 1 mg/L de Cr (VI) foi utilizado 2,82 mg/L de $K_2Cr_2O_7$. Essa etapa durou aproximadamente 60 dias.

O procedimento de adaptação iniciou-se pela adição de cromo hexavalente na concentração de 40 mg/L. Os erlenmeyers contendo o meio com Cr (VI) e a cultura mista, foram mantidos em agitação, a 150 rpm, a temperatura de $27 \pm 1^\circ C$. Ao fim de cada ciclo de 48 horas, o sobrenadante foi descartado e o volume reposto com novo meio de cultura contendo cromo. A análise da concentração de Cr (VI) nas amostras, assim como a análise de Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) e a contagem de micro-organismos viáveis (ou Plaqueamento), foram realizadas nos dias considerados como 6, 12 e 18. Após constatar a adaptação da cultura a concentração de 40 mg/L, evidenciada pelo percentual de remoção de Cr (VI) e pela ocorrência de crescimento celular, passou-se a adicionar a concentração de 80 mg/L de Cr (VI) ao meio de cultura, o que ocorreu depois de transcorrido 18 dias do experimento, com as respectivas análises, sendo realizadas nos dias 36 e 60.

3.5 - Sistema Experimental Utilizado

3.5.1 Biorreatores

O sistema híbrido utilizado, em escala piloto, foi composto por um biorreator híbrido sem aeração seguido por outro com aeração intermitente, ambos operando com fluxo ascendente, com diâmetro de 16,5 cm e altura de 60 cm, e volume total de 12,6 L cada. O material empregado para confecção dos biorreatores foram tubos de acrílico. A Figura 3.3 descreve as dimensões dos biorreatores, os dispositivos de entrada e saída de ar e do efluente, assim como a particularidade dos leitos fixo e em suspensão, de cada um deles. O ponto de coleta é fixo e fica localizado na região onde a biomassa se encontra em suspensão. Como se espera que a maior a concentração de biomassa esteja presente no leito fixo (constituindo o biofilme), no segundo biorreator essa região é ligeiramente menor (20 cm), devido ao fato de este ser aerado, sendo assim, sujeito ao arraste de micro-organismos.

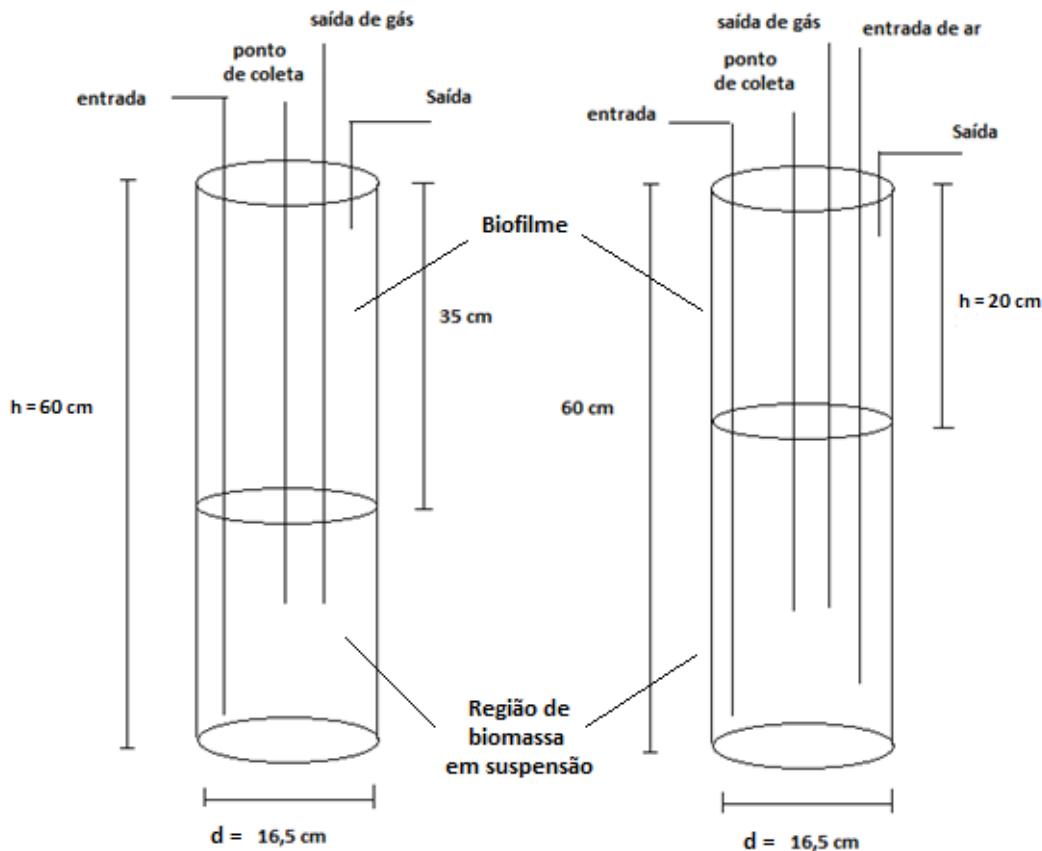


Figura 3.3 – Dimensões dos biorreatores sem aeração (esquerda) e com aeração intermitente (direita)

3.5.2 Material suporte

Como material suporte, foram utilizadas partículas cilíndricas de polipropileno, com diâmetro de 3,5 mm (biorreator sem aeração), e anéis de silicone, com diâmetro de 11,20 mm (com aeração intermitente), obedecendo à razão Diâmetro coluna/ Diâmetro recheio > 10 , conforme proposto por Geankoplis (1993). As especificações dos materiais são apresentadas na Tabela 3.2. Os materiais foram previamente tratados com ácido nítrico com a finalidade de promover uma adequada rugosidade superficial para o desenvolvimento do biofilme (BERGAMASCO, 1996). Os volumes úteis dos biorreatores anaeróbio e aerado, após preenchimento com material suporte, foram de 5,5 L e 6,6 L, respectivamente.

A relação D col/D recheio obtida para o biorreator sem aeração foi de 47,1 enquanto que para o biorreator com aeração esta foi de 14,7. Dalcin (2009) utilizou a relação Diâmetro coluna/Diâmetro recheio igual a 3,17 para um biofiltro contínuo. Leles (2010), estudando um sistema constituído por um biofiltro anaeróbio seguido por biofiltro aerado, utilizou relações iguais a 14,6 e 9,82, respectivamente.

Tabela 3.2 – Dimensões das partículas utilizadas nos biorreatores

Biorreatores	Anaeróbio	Aeróbio
Diâmetro externo (mm)	3,5	11,2
Diâmetro interno (mm)	1,7	4,8
Altura (mm)	2,6 ± 0,84	7,82 ± 1,07

3.5.3 Preparação do inóculo

Após o término da etapa de adaptação dos micro-organismos ao cromo hexavalente, obteve-se 6 Litros de biomassa. Esse volume foi completado com o lodo do biorreator usado no trabalho de Leles (2010), totalizando aproximadamente 12 Litros de biomassa, cuja concentração de SSV foi igual a 10 g/L. O volume obtido foi imediatamente introduzido nos biorreatores, por bombeamento, e foi mantido por 30 dias, com a alimentação do meio de cultura sem cromo feita por seringas, com o propósito de garantir a fixação dos micro-organismos ao material suporte para formação do biofilme. O lodo utilizado para completar o volume do inóculo também foi proveniente da AMCOA e já tinha sido utilizado em experimentos com cromo, por isso optou-se por utilizá-lo. Nesse período e durante os experimentos, utilizou-se aeração intermitente no segundo biorreator, devido à turbulência ocasionada pelo fluxo de ar, o que dificulta a fixação dos micro-organismos no material suporte.

3.5.4 Operação do sistema

A Figura 3.4 mostra o sistema experimental utilizado, detalhando seus componentes. O meio sintético (meio de cultura + cromo) foi bombeado diretamente de um reservatório externo (indicado por 1) até o topo do biorreator sem aeração (indicado por 3), a uma vazão de aproximadamente 4 mL/min – 0,25 L/h, o que corresponde a um tempo de detenção hidráulico total (TDH) de 48 horas. Leles (2010), utilizando o mesmo TDH, verificou que este era suficiente para estabilizar a redução de cromo. O pH do meio foi ajustado para próximo de 7. Conforme verificado por Dalcin (2009), deve se trabalhar em valores de pH superiores a 5 para evitar a ocorrência de redução de cromo hexavalente para outra forma a não ser por via biológica.



Figura 3.4 – Sistema Experimental

Para o bombeamento do meio sintético (afluente), foi utilizada uma mangueira (diâmetro interno de 1,2 mm) acoplada à uma bomba peristáltica Watson Marlow, modelo 520S (indicado por 2). Outra mangueira foi ligada ao topo deste biorreator para saída do efluente e posterior entrada no biorreator com aeração (indicado por 4). No topo do segundo biorreator, uma mangueira foi ligada para a saída do efluente, assim como um dispositivo para fornecimento de ar comprimido, quatro vezes ao dia, a uma vazão de 20 mL/min. Uma mangueira para saída dos gases gerados, e outra para a saída do ar alimentado, foram instaladas no topo do biorreator sem aeração e do biorreator aerado, respectivamente. O dispositivo indicado por 5 é uma bomba peristáltica que foi acoplada a um decantador colocado na saída do biorreator aerado, com a finalidade de retenção de células que eventualmente podem ser arrastadas juntamente com o líquido efluente, devido à aeração. No entanto, devido a problemas de escoamento, o sistema de decantação e reposição de células não pode ser contínuo, com a biomassa perdida sendo reposta ao segundo biorreator durante os intervalos de cada experimento. A Figura 3.5 descreve esquematicamente o sistema com os pontos de amostragem.

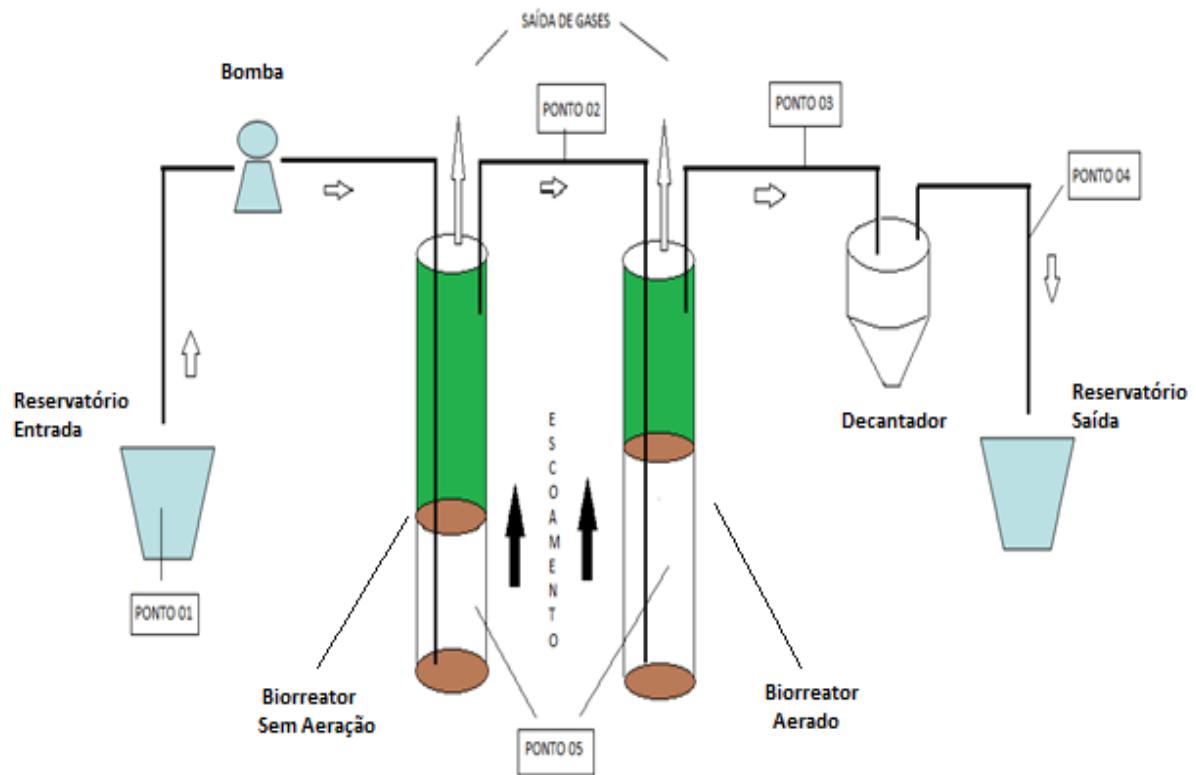


Figura 3.5 – Representação esquemática do sistema indicando os pontos de coleta

Em ambos os biorreatores, o afluente entra pelo topo sendo conduzido até a base dos mesmos, fluindo internamente até o topo, atravessando o biofilme. Conforme mostrado na Figura 3.4, as amostras, para análises dos parâmetros estudados, foram coletadas em três pontos distintos: entrada (ponto 1) e saída do biorreator sem aeração (ponto 2) e saída do aerado (ponto 3). Para o monitoramento da biomassa, coletaram-se amostras em pontos intermediários (centrais) dos biorreatores.

Visando o controle das condições operacionais do sistema, o oxigênio dissolvido e o pH também foram monitorados, nos pontos intermediários e de saída dos reatores, respectivamente.

3.6 - Teste em Branco

Foi realizado um “teste em branco” com o mesmo meio de cultura descrito na Tabela 3.1, mas na ausência de Cr (VI), para se verificar a influência da presença de cromo na remoção da matéria orgânica. O teste foi feito antes da entrada, no sistema, do meio sintético contendo cromo, ou seja, antes do inicio dos ensaios cinéticos, e logo após 30 dias da

inoculação dos micro-organismos, período este que correspondeu à aderência da biomassa ao material suporte dos biorreatores para a formação do biofilme. Assim, comparou-se a remoção de DQO e de COT alcançada neste teste, com as remoções obtidas nas cinéticas.

3.7 - Estudo da Cinética do Processo

3.7.1 Curvas cinéticas de saturação e regeneração dos leitos

Avaliou-se a cinética do processo em relação às concentrações de Cr (VI), Cromo Total, COT e DQO. Foram realizados três ensaios cinéticos com concentrações iniciais de cromo hexavalente iguais a 80 mg/L, 120 mg/L e 150 mg/L, respectivamente. Tais valores foram escolhidos por estarem na faixa de concentração de Cr (VI) geralmente encontrada em efluentes de curtume.

Em todos os ensaios buscou-se atingir o tempo de saturação dos biorreatores, isto é, quando a concentração de cromo na saída dos mesmos se torna igual à concentração na entrada do sistema. No intervalo entre os ensaios cinéticos foi feita a regeneração dos leitos, utilizando o meio de cultura, porém sem cromo.

Ao fim do ensaio cinético com a concentração de 150 mg/L de Cr (VI) inicial, foi retirado cerca de 30% do volume útil de cada biorreator, sendo este reposto com novo lodo, também proveniente da AMCOA. Realizou-se, então, um novo ensaio com a concentração de 150 mg/L. A concentração de SSV medida no novo lodo, antes da inoculação, foi de 8 g/L.

As amostras foram coletadas em intervalos de 12 horas (cinética de 80 mg/L) e em intervalos de 24 horas (demais cinéticas) nos pontos de amostragem descritos no item 3.4.4. As amostras retiradas foram acondicionadas para posterior realização das análises (com exceção das análises de Cr (VI) e de SSV, que foram realizadas logo após a coleta), seguindo os devidos critérios de preservação indicados por APHA (2005), apresentados na Tabela 3.3.

As eficiências médias dos biorreatores foram calculadas pelas Equações a seguir.

$$\text{Eficiência Reator 1 (\%)} = \frac{1}{N} * \sum \frac{(C_1 - C_0)}{C_0} \quad (3.1)$$

$$\text{Eficiência Reator 2 (\%)} = \frac{1}{N} * \sum \frac{(C_2 - C_1)}{C_1} \quad (3.2)$$

$$\text{Eficiência Global (\%)} = \frac{1}{N} * \sum \frac{(C_2 - C_0)}{C_0} \quad (3.3)$$

Onde:

C_1 = Concentração (cromo, COT ou DQO) na saída do biorreator sem aeração, em cada ponto experimental;

C_2 = Concentração (cromo, COT ou DQO) na saída do biorreator aerado, em cada ponto experimental;

C_0 = Concentração (cromo, COT ou DQO) na entrada do sistema em cada ponto experimental;

N = número de pontos experimentais;

Tabela 3.3 – Critérios de preservação de amostras de efluentes

Parâmetros	Frasco	Preservação	Prazo
COT	Polietileno, polipropileno e vidro	Refrigeração a 4°C, H_3PO_4 para pH < 2	28 dias
DQO	Polietileno, polipropileno e vidro	Refrigeração a 4°C, H_2SO_4 para pH < 2	28 dias
Cromo (VI)	Polietileno, polipropileno e vidro	Refrigeração a 4°C	24 horas
Cromo Total	Polietileno, polipropileno e vidro	Refrigeração a 4°C HNO_3 para pH < 2	6 meses

Fonte: adaptado de APHA (2005)

Com o intuito de ressaltar os mecanismos envolvidos no processo de remoção de cromo, os resultados obtidos foram também analisados em função das curvas de ruptura, apresentada no item a seguir.

3.7.2 Curvas de ruptura

As curvas de ruptura servem como parâmetro de comparação entre o caso estudado e o comportamento observado em alguns leitos de adsorção e são expressas pela relação C/Co em função do tempo (t), onde C é a concentração, em mg/L, de Cr (VI) que deixa o leito e Co a

concentração inicial de Cr (VI), também em mg/L, utilizada em cada ensaio, sendo estas 80, 120 e 150 mg/L.

3.8 - Abertura de Células

Foram coletadas amostras nos pontos centrais e de entrada dos biorreatores para a abertura de células por ultrassom, com o propósito de se verificar a quantidade de cromo acumulado no interior das mesmas. O ponto na entrada permite a obtenção de amostras da manta de lodo precipitada no fundo dos biorreatores. A abertura foi feita por ultrassom, utilizando um tempo de ruptura de células de aproximadamente 50 min. A relação massa úmida/ massa seca utilizada nos cálculos de abertura de células consta no Anexo 1.

3.9 - Determinação dos tempos de residência (DTR)

A metodologia de cálculo para determinação dos tempos de residência (DTR) adotada neste trabalho foi a mesma utilizada por Dalcin (2009) e Leles (2010) e é apresentada nos itens a seguir.

3.9.1 Injeção do traçador inerte

De acordo com Levenspiel (1974), a DTR pode ser determinada experimentalmente empregando a técnica de estímulo e resposta que se caracteriza pela injeção instantânea de um traçador inerte na entrada do reator e a sua detecção contínua na saída. Vários tipos de experimentos podem ser usados com estímulos do tipo pulso, degrau, periódico ou randômico. Entre estes, o pulso e o degrau são os mais fáceis de serem interpretados.

As curvas de DTR foram obtidas em ensaios, nas condições dos experimentos, pela técnica condutimétrica utilizando traçador iônico (solução de NaCl 0,1 M). A massa de reagente adicionada foi definida em função do volume dos biorreatores e do tempo de residência adotado. A solução foi bombeada do reservatório externo para a entrada do sistema e um condutivímetro foi colocado na saída do segundo biorreator para medir a condutividade elétrica do efluente em intervalos de tempo pré-estabelecidos. A injeção do traçador foi caracterizada por um estímulo do tipo degrau positivo, a partir do qual os biorreatores iniciaram o seu regime de operação.

3.9.2 Cálculo do tempo de residência médio

Com dados obtidos no experimento com o traçador, foi determinado o tempo de residência médio (τ) utilizando a função F (distribuição cumulativa da concentração do traçador), adimensionalizada pela determinação da área que a curva F(t) delimita com o eixo das ordenadas (área acima da curva definida por F (t) em função do tempo). Para o cálculo da área acima da curva, representada pela diferença entre a área total e a área abaixo da curva, foi utilizado o software *Origin 7.0®*. A função F pode ser escrita conforme a Equação 3.4.

$$F(t) = \frac{\lambda_t - \lambda_0}{\lambda_\infty - \lambda_0} \quad (3.4)$$

Sendo:

λ_t : Condutividade elétrica na saída do reator em cada instante;

λ_0 : Condutividade elétrica na saída do reator no tempo inicial;

λ_∞ : Condutividade elétrica na saída do reator no tempo final;

O tempo de residência teórico (τ_{teo}), ou ideal, foi calculado pela Equação 3.5.

$$\tau_{teo} = \frac{V_{util}}{v} \quad (3.5)$$

Com:

V_{util} = volume de líquido no reator (L^{-3});

v = vazão utilizada ($L^3 \cdot T^{-1}$);

O efeito de dispersão da distribuição foi estimado pelo cálculo da variância (σ^2), que é um parâmetro estatístico obtido pela Equação 3.6:

$$\sigma^2 = \int_0^\infty (t - \tau)^2 E(t) dt \quad (3.6)$$

A Equação 3.7 foi utilizada para obter as curvas de E(t).

$$E(t) = \frac{dF(t)}{dt} \quad (3.7)$$

A derivada da função F(t) foi calculada por meio do software *Origin 7.0®*, após o ajuste aos dados de F(t) por funções sigmoides com coeficiente de determinação igual (R^2) igual a = 0,99815, para evitar o aparecimento de erros. Utilizando a função E(t), para verificar a existência ou não de erros devido à realização da derivada da função F(t), calculou-se o tempo médio de residência.

3.9.3 Cálculo do número de dispersão axial

A Equação 3.8 descreve o modelo matemático de dispersão axial ajustado apresentado por Levenspiel (1974), para tanques fechados com grande dispersão, como é o caso do presente trabalho. O número de dispersão foi determinado a partir dessa equação e da DTR.

$$\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{\tau^2} = 2 \frac{1}{Pe} - 2 \left(\frac{1}{Pe} \right)^2 \left(1 - e^{-Pe} \right) \quad (3.8)$$

Sendo:

σ_θ : variância adimensionalizada;

Pe = número de Peclet;

τ = tempo de residência médio;

Conhecendo-se o número de Peclet pode se determinar o número de dispersão axial. O número de Peclet expressa a razão entre a taxa de transporte por convecção e a taxa de transporte por difusão e é calculado pela Equação 3.9.

$$Pe = \frac{uL}{D_{ax}} \quad (3.9)$$

Sendo:

- μ : viscosidade do fluído
- L: comprimento do reator
- D_{ax} = difusividade mássica

Por sua vez, o número de dispersão (ND) é considerado como a razão inversa daquela expressa pelo número de Peclet, e é dado pela Equação 3.10.

$$ND = \frac{D_{ax}}{\mu L} = 1 / Pe \quad (3.10)$$

3.10 - Procedimentos analíticos

3.10.1 Cromo hexavalente

A concentração de Cr (VI) foi determinada pelo método colorimétrico utilizando difenilcarbazida 3500-Cr D, conforme APHA (2005) e utilizando o espectrofotômetro Shimadzu UV-mini, com leitura de absorbância a 540 nm, com a curva de calibração previamente determinada, expressa pela Equação 3.11 a seguir.

$$Cr = 1,320 * ABS \text{ (em mg/L)} \quad (3.11)$$

A curva de calibração relacionando a absorbância com a concentração de cromo, para uma faixa de 0,1 a 1 micrograma por litro, consta no Anexo 2.

3.10.2 Cromo Total

A concentração de cromo total foi medida em Espectrofotômetro de Absorção Atômica AA-7000 Shimadzu.

3.10.3 Carbono Orgânico Total (COT)

A caracterização em relação ao carbono orgânico total (COT) foi realizada pela técnica de combustão catalítica a alta temperatura, empregando o aparelho analisador TOC-VCPH-ASI+TNM-1 da Shimadzu. O pH das amostras foi previamente ajustado para entre 2 e 3 e utilizou-se o método NPOC para as análises.

3.10.4 Demanda química de oxigênio (DQO)

A demanda química de oxigênio (DQO) foi determinada pelo método colorimétrico 5220-DQO D descrito por APHA. 2005, com a curva de calibração previamente determinada, expressa pela Equação 3.12 a seguir. A metodologia para o preparo da curva de calibração consta no Anexo 3.

$$\text{DQO} = 2500 * \text{ABS} * \text{Diluição} \text{ (em mg/L)} \quad (3.12)$$

3.10.5 Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)

A análise dos Sólidos Voláteis em Suspensão (SSV) foi realizada em triplicata pelo método dos sólidos fixos e voláteis inflamados a 550°C, descrito por APHA (2005).

3.10.6 Viabilidade celular

Procedimento também conhecido como contagem em placa, utilizado para estimar o número de células viáveis (isto é, capazes de se reproduzir) em uma amostra. A metodologia envolve a coleta de alíquotas de uma cultura microbiana em diferentes tempos de crescimento, as quais são então inoculadas em meio sólido. Após a incubação dos meios, geralmente por dois dias, o número de colônias é contado. Como uma colônia normalmente é originada a partir de um organismo, o total de colônias que se desenvolvem no meio corresponde ao número de células viáveis presentes na alíquota analisada. Esta técnica deve ser realizada empregando-se várias diluições (10^0 a 10^{12} células) das amostras. A contagem de viáveis pode ser feita pela semeadura em superfície ou em profundidade ("pour plate"). Neste trabalho foi realizado em profundidade de acordo com o trabalho de MADIGAN *et al*, 2003 *apud* MOURA, 2012.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Adaptação da cultura mista ao meio de cultura

Os resultados das análises de SSV, após o período de 90 dias, estão descritos na Tabela 4.1, para as três amostras obtidas (erlenmeyers de 2 litros). As análises foram feitas em triplicata.

Tabela 4.1 – Resultados de SSV após 90 dias do processo de adaptação ao meio de cultura

Amostra	SSV (g/L)
1	16,40 ± 0,964
2	18,00 ± 1,084
3	8,25 ± 0,611

Pelo método de Plaqueamento por semeadura em profundidade, verificou-se uma quantidade de micro-organismos na ordem de 10^8 células/mL. A Figura 4.1 ilustra as placas usadas para a contagem microbiológica na Amostra 2.



Figura 4.1 - Placas indicando a diluição para micro-organismos na ordem de 10^8 células/mL na amostra 2.

4.2 - Adaptação da cultura mista ao cromo hexavalente

Os resultados das análises de SSV, nas três amostras obtidas, após a adição de Cr (VI), são apresentados na Figura 4.2. As análises foram feitas em triplicata.

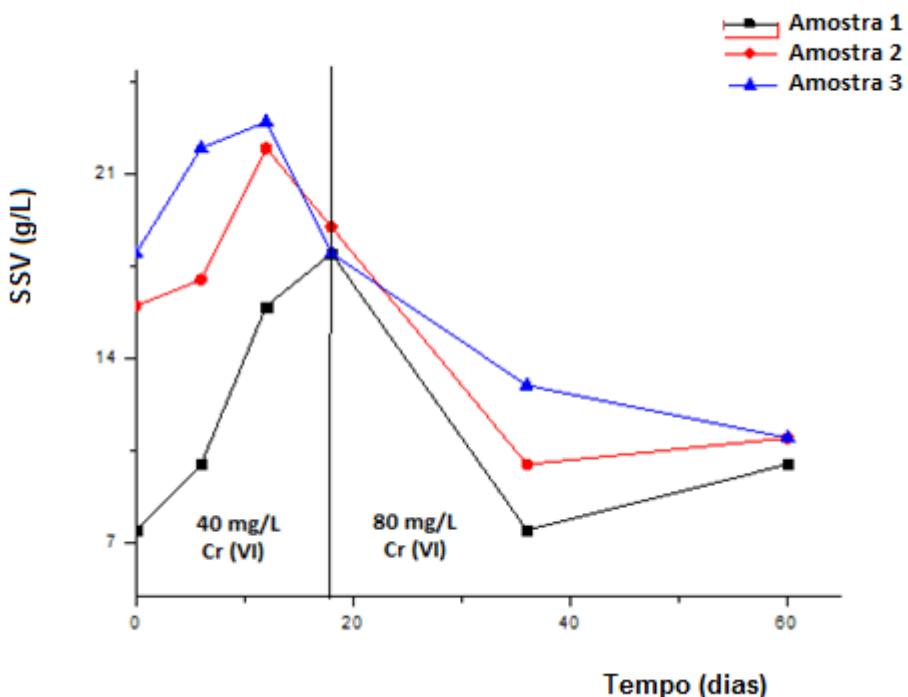


Figura 4.2 – Valores de SSV durante a adaptação ao Cr (VI).

Observa-se que ocorreu crescimento dos micro-organismos, principalmente na amostra 3, durante os 18 primeiros dias de adaptação, quando se utilizou a concentração de 40 mg/L de Cr (VI) no meio. Nas demais amostras, a análise de SSV indicou que a concentração celular permaneceu praticamente a mesma, variando dentro dos desvios. Essa rápida adaptação, a concentração de 40 mg/L, pode estar ligada ao fato de a cultura mista utilizada já ter sido exposta a ambientes contendo cromo.

A partir do 19º dia, quando foi constatada a adaptação das amostras a concentração de 40 mg/L, a concentração de Cr (VI), adicionada ao meio, foi aumentada para 80 mg/L. A partir deste momento, foi verificado um decaimento na concentração celular. No entanto, após o 36º dia, verificou-se novamente um aumento na concentração de SSV nas 3 amostras, conforme mostrado nas análises feitas no 60º dia, constatando-se então, a adaptação dos micro-organismos à concentração de 80 mg/L de Cr (VI).

Os resultados encontrados pelo Plaqueamento, após o período de 60 dias, permaneceram na ordem de 10^8 células/mL, evidenciando ainda mais a adaptação dos micro-organismos ao Cr (VI), nas concentrações estudadas.

A adaptação da cultura mista à presença de cromo também foi avaliada pelo percentual de remoção de cromo hexavalente no meio. Os resultados das análises de Cr (VI) e o percentual de remoção estão descritos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Remoção de Cr (VI) pela biomassa presente nas amostras

Dias	Cr (VI) Inicial (mg/L)	Amostra 1		Amostra 2		Amostra 3	
		Conc. final de Cr VI (mg/L)	Remoção (%)	Conc. final de Cr VI (mg/L)	Remoção (%)	Conc. final de Cr VI (mg/L)	Remoção (%)
6	40	2,356 ± 0,070	94,1	3,333 ± 0,066	91,6	2,178 ± 0,043	94,5
12	40	0,274 ± 0,012	99,3	0,418 ± 0,041	98,9	0,411 ± 0,048	98,9
18	40	0,654 ± 0,068	98,3	0,376 ± 0,035	99,0	0,653 ± 0,066	98,3
36	80	0,930 ± 0,029	98,8	1,079 ± 0,021	98,6	0,953 ± 0,097	98,8
60	80	0,699 ± 0,070	98,2	0,832 ± 0,058	98,9	0,476 ± 0,042	99,4

Pela Tabela 4.2 verifica-se que, para ambas as concentrações de Cr (VI) estudadas, ocorreram reduções significativas do íon pela cultura mista presente nas amostras. O bom percentual de remoção do lodo proveniente da AMCOA já era esperado, pois tal cultura já fora exposta a ambientes contendo cromo, em concentrações próximas as estudadas. Um ponto que merece destaque é o fato de o percentual de remoção, nas três amostras, ter se mantido acima de 91%, depois de transcorrido 60 dias do experimento, período suficiente para que os efeitos de bioacumulação refletissem em uma queda no percentual de remoção, uma vez que,

conforme apontado por Rizzo e Leite (2004), a bioacumulação é um processo irreversível, necessitando de uma recuperação do metal de forma destrutiva. Apesar de não ser possível constatar se existem mais micro-organismos vivos ou mortos, o Plaqueamento mostrou que a contagem de células viáveis manteve-se praticamente constante, antes e após a adição de cromo ao meio. Também foi verificado crescimento celular, principalmente na concentração de 40 mg/L. Diante disso, pode-se verificar que o mecanismo de biorredução de Cr (VI) a forma trivalente foi significativo na remoção, na concentração inicial estudada.

No entanto, as análises de SSV mostraram um não crescimento de micro-organismos, devido ao aumento da toxicidade do meio, após o 19º dia. Como a remoção de Cr (VI) não foi muito alterada evidencia-se, também, a ocorrência do processo de biossorção, por parte de micro-organismos vivos e mortos, equilibrando a diminuição da remoção por biorredução eventualmente ocorrida devido à morte de parte da biomassa. Outro fato é que a biossorção geralmente inibe o crescimento microbiano, devido à toxicidade do metal, conforme apontado por Cossich, (2000). Na concentração de 80 mg/L não foi verificado crescimento celular representativo, sugerindo então que a remoção de Cr (VI) possa ter ocorrido, em sua maior parte, por biossorção na parede celular bacteriana.

Esta observação também foi descrita por Srinath *et al* (2002), analisando duas culturas puras de bactérias resistentes a cromato, verificaram que a biossorção em células mortas foi maior do que em células vivas.

Pandey *et al* (2010) verificaram que a redução de Cr (VI), por bactérias CSB 4, decresceu com o tempo, sendo praticamente cessada em concentrações iniciais acima de 150 mg/L, após 160 horas, o que foi atribuído à toxicidade do cromo nas células bacterianas. Neste trabalho, o pH teve efeito inibidor sobre a redução, em valores abaixo de 5, presumivelmente devido à diminuição no crescimento celular, já que o valor de pH ótimo, observado nos estudos de crescimento celular, foi de 6-7, no mesmo meio nutriente sem o Cr (VI).

A diminuição do percentual de remoção de Cr (VI,) com o aumento de sua concentração adicionada ao meio, também foi reportada por Dermou *et al* (2007), utilizando culturas puras de bactérias em erlenmeyers.

Leles (2010) observou que para concentrações crescentes de Cr (VI), sendo estas, 20, 40 e 100 mg/L, a redução pela cultura mista da AMCOA, em erlenmeyers, manteve-se em torno de 99%, após aproximadamente 60 dias. No entanto, após aumentar a concentração adicionada ao meio para 150 mg/L, foi constatada uma queda no percentual de redução de Cr (VI), para em torno de 65%, após 15 dias. Foi também verificada a diminuição dos micro-

organismos em relação à concentração inicial, antes da adição de cromo, seguido da estabilização da cultura a aproximadamente 6 g/L de SSV ao final do experimento.

Moura (2012), em seus estudos de adaptação, em erlenmeyers, verificou que para a adição de concentrações crescentes de Cr (VI) iguais a 31,05; 50,10; 75,60 e 99,99 mg/L, ocorreu crescimento celular, evidenciado pelo aumento na concentração de SSV, mostrando a resistência da cultura ao cromo hexavalente. Para todas as concentrações estudadas, verificaram-se reduções significativas na concentração do cromo hexavalente pela cultura mista da AMCOA.

Na sequência, misturou-se o volume dos erlenmeyers, completando-o com o lodo do biorreator usado no trabalho de Leles (2010), obtendo-se aproximadamente 12 Litros de biomassa, a uma concentração de 10 g/L de SSV. Esse volume foi bombeado para o biorreatores onde permaneceu por 30 dias, para garantir a fixação dos micro-organismos ao material suporte, para formação do biofilme.

4.3 - Teste em Branco

O teste em branco foi feito antes da entrada do meio sintético contendo cromo no sistema e durou 144 horas. Foram analisadas as remoções de COT e DQO até se constatar que as mesmas não variavam mais com o tempo. A Figura 4.3 mostra a cinética de remoção de COT no teste em branco.

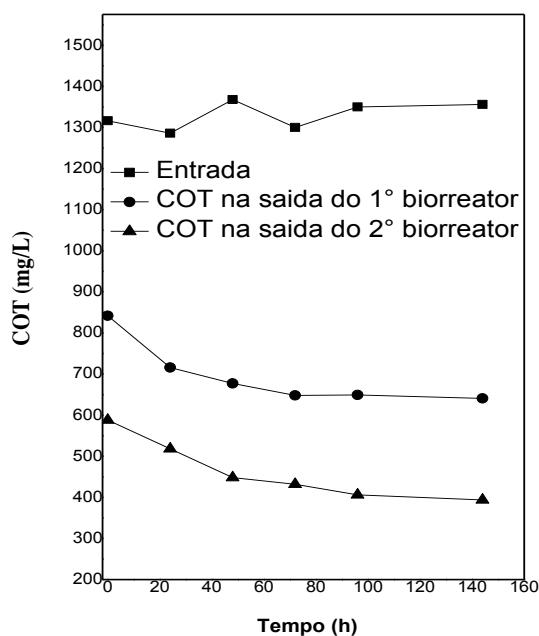


Figura 4.3 - Remoção de COT no teste em branco

A concentração média de COT no meio sintético foi 1330 mg/L, sendo que as concentrações finais nas saídas dos biorreatores sem aeração e aerado foram iguais a 641 mg/L e 394 mg/L, respectivamente. Desse modo, a remoção média do primeiro biorreator foi de 47%, enquanto que a do segundo foi de 32%. A remoção média global de COT foi de 64%.

A Figura 4.4 mostra a cinética de remoção de DQO no teste em branco. A concentração média de DQO no meio sintético foi 3525 mg/L. As concentrações finais nas saídas dos biorreatores sem aeração e aerado foram iguais a 1695 mg/L e 1050 mg/L, respectivamente. A remoção média do primeiro biorreator foi de 42%, enquanto que a do segundo foi de 30%. A remoção média global de DQO foi de 63%.

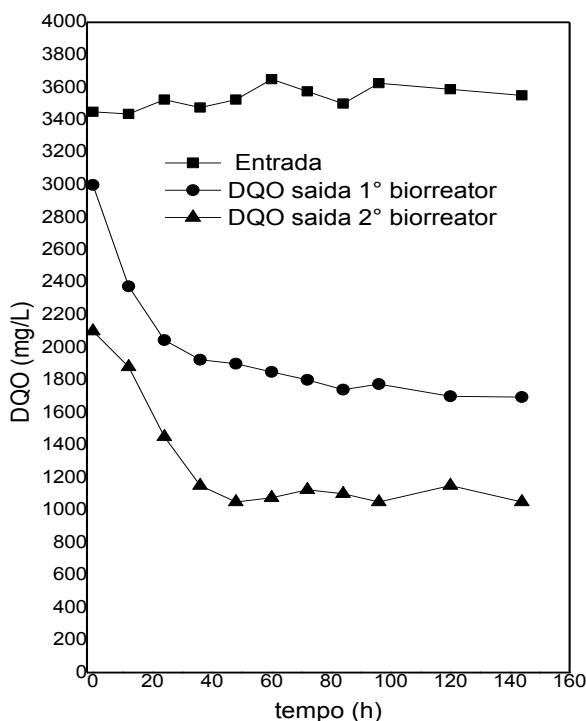


Figura 4.4 - Remoção de DQO no teste em branco

4.4 – Cinética

A cinética do processo foi avaliada em relação às concentrações de Cr (VI), Cromo Total, COT e DQO. Os dados experimentais foram obtidos para três diferentes concentrações iniciais de Cr (VI) adicionadas ao meio de cultura (afluente), sendo estas 80, 120 e 150 mg/L. Repetiu-se a cinética de 150 mg/L de Cr (VI) inicial, após reposição de células. Os resultados obtidos são apresentados em gráficos e tabelas.

4.4.1 Concentração inicial de 80 mg/L de Cr (VI)

Inicialmente são apresentados nas Tabelas 4.3 e 4.4 os valores da concentração de SSV, do pH e do oxigênio dissolvido durante a cinética com 80 mg/L de Cr (VI). O tempo total de operação na saturação foi de 600 horas, enquanto que na regeneração foi de 132 horas.

Tabela 4.3 – SSV, pH e O₂ dissolvido durante a saturação (80 mg/L Cr (VI))

Tempo (horas)	SSV (g/L)		pH			O₂ dissolvido (mg/L)	
	Sem aeração	Aerado Intermitente	Entrada	Saída S/aeração	Saída Aerado	Sem aeração	Aerado Intermitente
0	3,46	2,50	7,3	-	-	1,0	2,5
48	2,28	2,19	6,7	7,3	7,3	1,0	2,2
96	1,64	1,57	7,0	7,1	7,3	1,0	2,2
144	1,61	1,44	7,0	7,3	7,4	0,9	2,9
240	1,14	1,50	6,7	7,2	7,2	1,0	2,5
336	2,14	1,66	7,3	7,0	7,3	0,9	2,3
432	2,05	1,89	7,3	7,1	7,4	1,0	2,6
480	1,97	2,07	7,3	7,3	7,5	1,0	2,2
552	1,98	1,84	7,0	7,2	7,5	1,0	2,5
600	1,90	1,82	7,1	7,3	7,4	1,0	2,7

As análises de SSV indicaram baixos valores na concentração de biomassa no início da saturação, que se manteve da mesma magnitude durante a regeneração. Estes baixos valores de sólidos voláteis podem estar ligados ao ponto de coleta para essa análise, que estava localizado na região em que a biomassa se encontrava em suspensão, não quantificando a região do biofilme, na qual a concentração de micro-organismos é maior, o que pode explicar os baixos valores encontrados. Desse modo, a análise de SSV serviu como uma estimativa, não quantificando a concentração real de micro-organismos presentes nos biorreatores.

O Plaqueamento realizado no início da saturação mostrou uma quantidade de micro-organismos na ordem de 10^8 células/mL nas amostras dos dois biorreatores. Já no final da saturação, essa contagem caiu para a ordem de 10^6 células/mL, indicando morte de micro-

organismos. Mas por outro lado, tal fato indica que as condições dos biorreatores, em relação a biomassa, foram bem próximas, o que é favorável para o estudo do processo.

Tabela 4.4 – SSV, pH e O₂ dissolvido durante a regeneração (80 mg/L Cr (VI))

Tempo (horas)	SSV (g/L)		pH			O₂ dissolvido (mg/L)	
	Sem aeração	Aerado Intermitente	Entrada	Saída S/aeração	Saída Aerado	Sem aeração	Aerado Intermitente
0	1,90	1,62	7,1	7,3	7,4	1,0	2,7
48	1,63	1,88	7,0	7,1	7,0	0,9	2,4
96	2,42	2,60	7,1	7,3	7,4	1,0	2,2
108	2,25	2,49	7,0	7,3	7,4	1,1	2,4
132	2,50	2,61	6,9	7,3	7,4	1,0	2,5

O pH na entrada do sistema (reservatório de alimentação) e na saída dos biorreatores permaneceu, em média, próximo do valor neutro, o que evitou a ocorrência de redução química do Cr (VI). O oxigênio dissolvido no biorreator sem aeração permaneceu em torno de 1 mg/L enquanto que no aerado a concentração foi, em média, igual a 2,5 mg/L. Dessa forma, pode se dizer que o biorreator sem aeração operou em condições anóxicas e o segundo biorreator operou nas condições aeróbias.

4.4.1.1 Remoção de Cromo

A Figura 4.5 mostra a cinética de remoção de Cr (VI) e Cromo Total, após 600 horas de operação do sistema. Os biorreatores não saturaram utilizando a concentração inicial de 80 mg/L.

A concentração média de Cr (VI) na entrada do sistema foi de 77 mg/L. Até 108 horas de experimento só houve presença significativa de Cr Total na saída do biorreator sem aeração, em torno de 27 mg/L. A concentração de Cr (VI) na saída deste reator só começou a aumentar após 120 horas de operação. Já na saída do biorreator com aeração intermitente, a concentração de Cr Total começou a aumentar após 168 horas, e a de Cr (VI) após 264 horas, quando o 1º biorreator já tendia a estabilização em relação à concentração de Cr Total, o que evidenciou a eficiência do sistema em série, que por sua vez depende da concentração inicial de cromo no efluente.

Assim, após 360 horas, a concentração de Cr Total na saída do biorreator sem aeração tornou-se constante, em torno de 56 mg/L, enquanto que a de Cr (VI) estabilizou-se por volta de 27 mg/L, após 432 horas de operação. A concentração de Cr (VI) na saída do 2º reator estabilizou-se em torno de 9 mg/L, em 432 horas de funcionamento, ao mesmo tempo em que ocorreu a estabilização da concentração de Cr Total, por volta de 30 mg/L. No entanto, constatou-se que após 600 horas os biorreatores não saturaram, necessitando assim de um tempo maior de operação para a saturação.

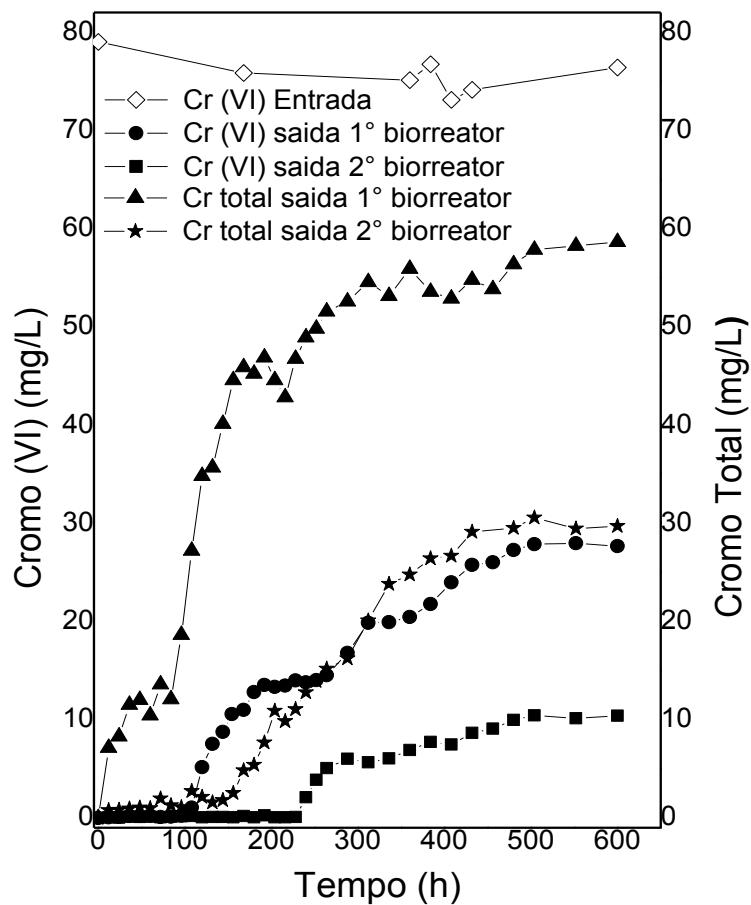


Figura 4.5 - Valores da concentração de Cr (VI) e Cromo Total em relação ao tempo para a saída dos biorreatores durante a saturação (80 mg/L)

A Figura 4.6 mostra a eficiência de remoção do sistema em função do tempo. Observa-se que a eficiência global de remoção em 48 horas, o TDH adotado, foi de aproximadamente 100%, tanto para o Cr (VI) quanto para o Cr total. Em 96 horas, o equivalente a dois TDH, o percentual de remoção global permaneceu praticamente o mesmo, mostrando que a concentração de Cr (VI) e Cr Total, na saída do sistema, foi menor que 1 mg/L até esse instante.

A eficiência global de remoção, após a estabilização do sistema (em 432 horas, aproximadamente), foi de 87% para o Cr (VI) e 62% para o Cr Total. A remoção de Cr (VI) alcançada após a estabilização sugere que o processo de biorredução de Cr (VI) a forma trivalente continuou acontecendo, como observado no período de adaptação com a cultura cultivada livre. O cromo removido do meio sintético encontra-se dentro dos biorreatores, podendo estar biossorvido (provavelmente complexado) na membrana celular (suspensão) e no suporte (biofilme), assim como em alguns produtos intermediários gerados no processo, ou bioacumulado no interior ou no exterior de células vivas, ou, ainda, precipitado no fundo dos biorreatores.

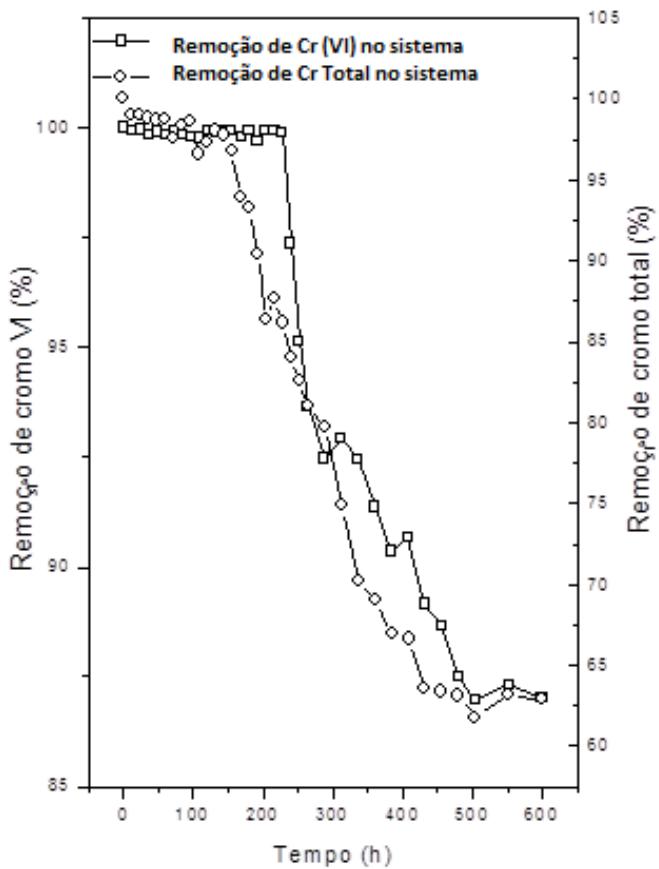


Figura 4.6 – Eficiência de Remoção do sistema em função do tempo (80 mg/L de Cr (VI))

A Figura 4.7 mostra a regeneração dos leitos, durante 132 horas de operação. Após 24 horas de alimentação de meio de cultura sem cromo, os biorreatores passaram a liberar quantidades muito baixas de Cr (VI) e Cr Total, se tornando praticamente nulas logo após 48 horas de operação.

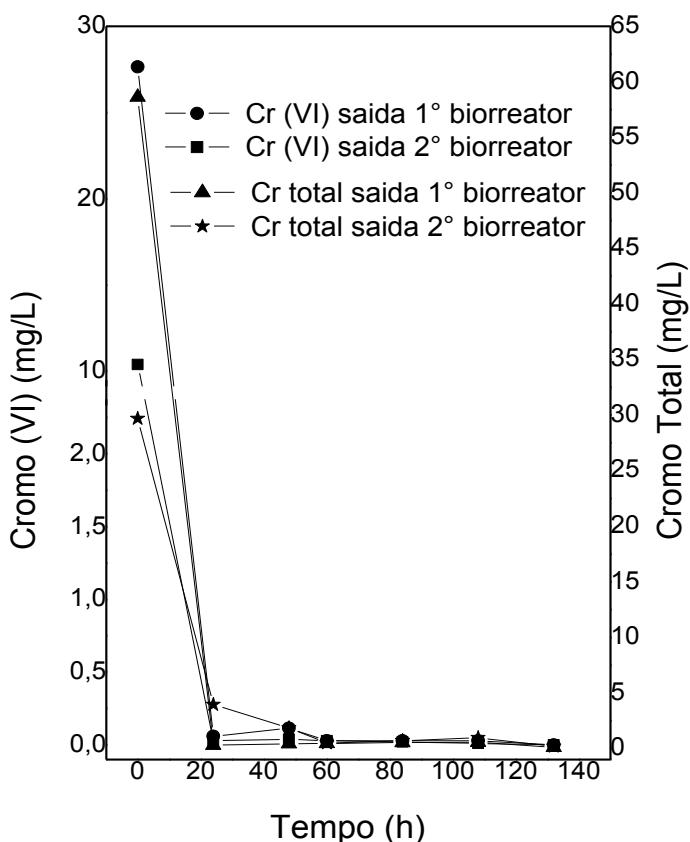


Figura 4.7 - Concentração de Cr (VI) e Cromo Total em relação ao tempo na saída dos biorreatores durante a regeneração (80 mg/L de Cr (VI)).

4.4.1.2 Remoção de COT e DQO

A Figura 4.8 mostra a cinética de remoção de Carbono Orgânico Total (COT) durante a cinética de saturação e a Figura 4.9 mostra a remoção de COT na regeneração dos leitos. A concentração média de COT no efluente sintético foi de 1320 mg/L. As concentrações nas saídas dos biorreatores, no tempo inicial, referem-se às concentrações finais do experimento em branco

A concentração de COT na saída dos dois biorreatores aumentou gradativamente nas 168 horas iniciais. Como descrito na Figura 4.5, a concentração de cromo nas saídas começou a aumentar depois de transcorrido 120 horas do experimento, sendo que a remoção, até esse tempo, ficou acima de 90%. Tal situação mostra que o metabolismo da cultura mista estava voltado para a remoção do metal, o que ocasionou a perda de micro-organismos durante o intervalo de tempo em questão, conforme já mostrado na Tabela 4.3. Após 220 horas,

observa-se a estabilização na remoção, com a concentração de COT em torno de 850 mg/L e 604 mg/L, nas saídas do biorreator sem aeração e do biorreator aerado, respectivamente.

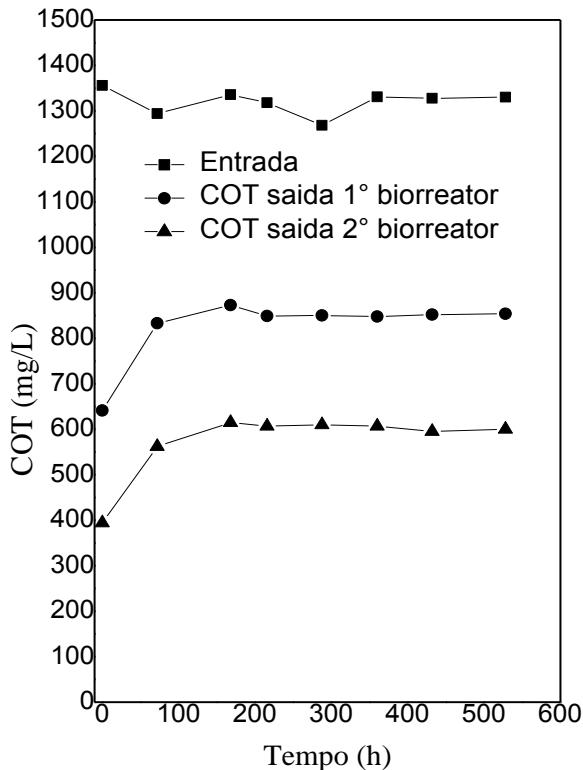


Figura 4.8 - Concentração de COT em relação ao tempo nas saídas dos biorreatores durante a saturação (80 mg/L Cr (VI)).

A eficiência média de remoção de COT no biorreator sem aeração, durante a saturação, foi de 37,5%, enquanto que no biorreator aerado foi de 30,2%. A eficiência média global foi 55,8%.

Pela Figura 4.9, verifica-se que a concentração de COT no primeiro biorreator diminui nas primeiras 48 horas da regeneração, chegando ao valor de 701 mg/L, estabilizando-se em torno de 713 mg/L, o que corresponde a uma remoção média de 44,3%. Já para o segundo biorreator, a concentração de COT decaiu até 60 horas, estabilizando-se no valor de 440 mg/L até o final, representando uma remoção média de 36%. A remoção média total de COT neste caso foi de 64%.

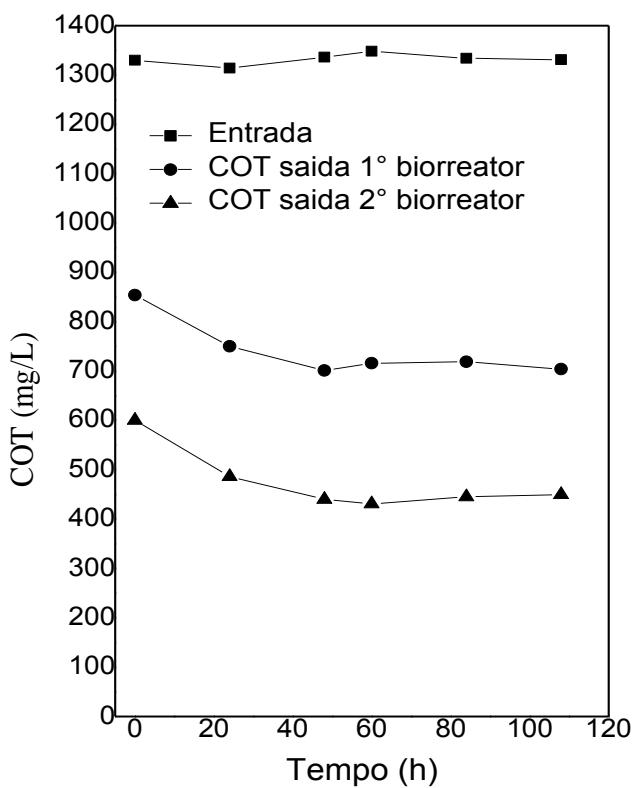


Figura 4.9 - Concentração de COT em relação ao tempo nas saídas dos biorreatores durante a regeneração (80 mg/L Cr (VI)).

A Figura 4.10 mostra a cinética de remoção de DQO durante a saturação e a Figura 4.11 mostra a remoção na regeneração dos leitos. A concentração média de DQO no efluente sintético foi de 3500 mg/L na saturação e na regeneração. Assim como nos gráficos de remoção de COT, as concentrações nas saídas dos biorreatores, no tempo inicial, referem-se às concentrações finais de DQO do experimento em branco.

A DQO está relacionada com a matéria orgânica total, não biodegradável e degradável, consistindo em um importante teste para a medida da matéria orgânica em efluentes que contenham substâncias tóxicas que possam ocasionar a morte de micro-organismos decompositores da matéria orgânica biodegradável. Desse modo, era esperado que os valores da DQO fossem maiores que os do COT. O perfil da concentração de DQO em função do tempo foi semelhante ao obtido para o COT.

A DQO aumenta na saída dos dois biorreatores nas 120 horas iniciais, estabilizando-se a partir desse momento, em 2250 mg/L, na saída do biorreator sem aeração, e em 1550 mg/L na saída do aerado. A eficiência média de remoção de DQO no biorreator anaeróbico, durante a saturação, foi de 42%, enquanto que no biorreator aerado foi de 30%. A eficiência média global foi 58,3%

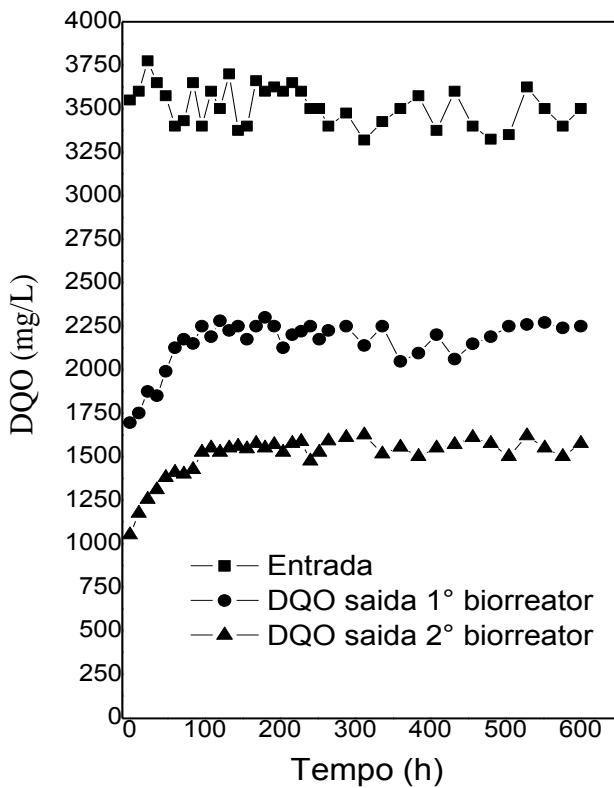


Figura 4.10 – DQO em relação ao tempo nas saídas dos biorreatores durante a saturação (80 mg/L Cr (VI)).

Na regeneração, a concentração de DQO no primeiro biorreatore diminui nas primeiras 60 horas da regeneração, chegando a 1825 mg/L, estabilizando-se em torno desse valor até o fim do ensaio. A remoção média foi de 44,7%. Já para o segundo biorreatore, a DQO decai até 80 horas, chegando ao valor final de 1190 mg/L, o que corresponde a uma remoção média de 33%. A remoção média global foi de 63%. Pelo exposto, verifica-se que os percentuais de remoção de DQO e COT tiveram valores próximos.

O aumento do COT e DQO nas saídas dos biorreatores, durante as 168 horas iniciais do ensaio de saturação, indica provável ocorrência de morte e lise celular, provavelmente devido à presença de cromo no meio, uma vez que na regeneração este aumento não foi verificado. Também foi verificada uma redução na concentração de SSV neste intervalo de tempo, conforme apresentado na Tabela 4.4. Tal fato mostra que, no início do ensaio, a cultura mista pode ter passado por um processo de readaptação ao meio contendo cromo, após a sua imobilização, já que esse foi o primeiro experimento com efluente contendo Cr (VI) após a fixação ao material suporte dos biorreatores, o que resultou na morte de micro-organismos menos resistentes.

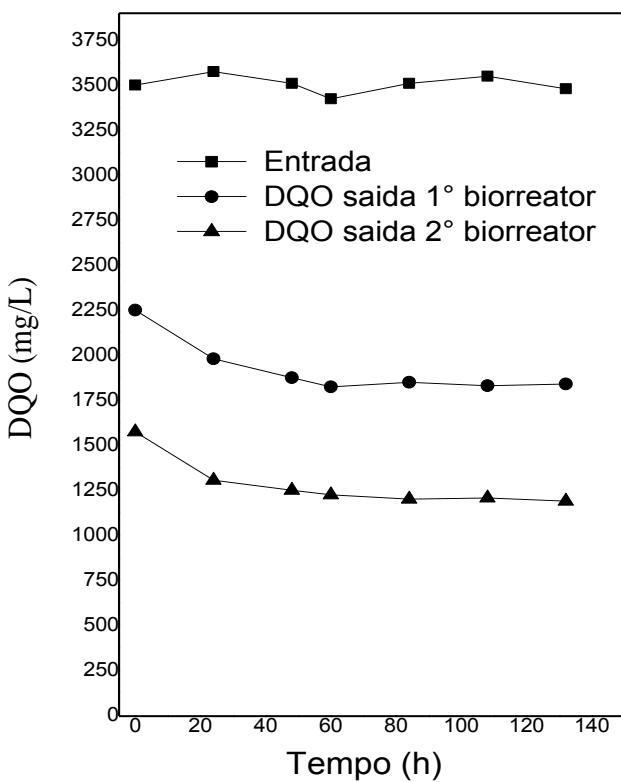


Figura 4.11 – DQO em relação ao tempo nas saídas dos biorreatores durante a regeneração (80 mg/L Cr (VI)).

Outra questão a se considerar é que não foi verificado crescimento celular significativo durante o ensaio de saturação, o que pode indicar que a atividade celular estava voltada para a remoção de cromo e não para o crescimento dos micro-organismos. Por outro lado, a degradação da matéria orgânica pode ter sido utilizada apenas para manter as necessidades nutricionais dos micro-organismos. No entanto, sabe-se claramente que a morte de micro-organismos acarreta uma diminuição na remoção de matéria orgânica em um sistema de tratamento, uma vez que este processo é realizado apenas por células vivas. Já a remoção de cromo pode ser realizada tanto por células vivas quanto por células mortas, através do processo de biossorção, o que é evidenciado pela remoção de 94% de cromo total alcançada pelo sistema em 168 horas de experimento, intervalo de tempo no qual a concentração de biomassa no sistema diminuiu.

A maior eficiência de remoção de COT e DQO verificada na regeneração também é um indício de que a presença de cromo no meio afeta a remoção da matéria orgânica. A presença do metal e sua acumulação também podem ter afetado o crescimento celular, já que não foi constatado aumento representativo na concentração de SSV durante a regeneração. No

entanto, este comportamento sugere a possibilidade de a degradação da matéria orgânica ter sido voltada, em sua maior parte, para a manutenção das células.

4.4.2 Concentração inicial de 120 mg/L de Cr (VI)

As Tabelas 4.5 e 4.6 apresentam os valores da concentração de SSV, do pH e do oxigênio dissolvido durante a cinética com 120 mg/L de Cr (VI). O tempo total de operação na saturação foi de 360 horas, enquanto que na regeneração foi de 96 horas. Como observado nessas Tabelas, os parâmetros analisados não apresentaram variações relevantes quando comparados aos valores obtidos na cinética de 80 mg/L.

Tabela 4.5 – SSV, pH e O₂ dissolvido durante a saturação (120 mg/L Cr (VI))

Tempo (horas)	SSV (g/L)		pH			O₂ dissolvido (mg/L)	
	Sem aeração	Aerado Intermitente	Entrada	Saída S/aeração	Saída Aerado	Sem aeração	Aerado Intermitente
0	2,50	2,61	6,9	7,3	7,4	1,0	2,5
48	1,75	1,42	6,7	7,2	7,3	1,1	2,5
96	2,06	1,70	7,3	7,3	7,3	1,0	2,2
132	1,98	2,75	6,7	7,1	7,3	0,8	2,2
228	2,17	2,46	7,0	7,3	7,4	1,1	2,9
276	2,20	2,58	7,0	7,2	7,2	0,7	2,7
360	2,15	2,55	6,9	7,2	7,2	1,1	2,5

Verifica-se, nesta cinética, que a concentração de SSV decresce após 48 horas do inicio do experimento, aumentando após esse instante e permanecendo praticamente estável até o final da regeneração, o que sugere a ocorrência de alterações no metabolismo celular e na microbiota, visando uma nova adaptação às condições do reator. Conforme apontado por Leles (2010), a cultura mista, por trabalhar de forma consorciada, apresenta maiores facilidades de readaptação.

O Plaqueamento mostrou uma quantidade de micro-organismos viáveis na ordem de 10^6 células/mL nos dois biorreatores, no início da saturação (que corresponde ao final da cinética anterior) e de 10^5 ao final desta, indicando novamente, morte de biomassa. No

entanto, os biorreatores mantiveram, novamente, suas condições próximas em relação a biomassa.

Tabela 4.6 – SSV, pH e O₂ dissolvido durante a regeneração (120 mg/L Cr (VI))

Tempo (horas)	SSV (g/L)		pH			O₂ dissolvido (mg/L)	
	Sem aeração	Aerado Intermitente	Entrada	Saída S/aeração	Saída Aerado	Sem aeração	Aerado Intermitente
0	2,15	2,55	6,9	7,2	7,2	1,0	2,5
24	2,75	2,60	7,1	7,3	7,4	1,1	2,7
72	2,20	2,84	7,0	7,1	7,0	0,9	2,4
96	2,25	2,30	7,1	7,3	7,4	1,0	2,2

4.4.2.1 Remoção de Cromo

A Figura 4.12 mostra a cinética de remoção de Cr (VI) e Cromo Total, após 360 horas, utilizando uma concentração de 120 mg/L no meio sintético (afluente). O biorreator sem aeração atingiu a saturação, em relação à concentração de Cromo Total, após 228 horas.

A concentração média de Cr (VI) na entrada do sistema foi de 115 mg/L. Após 180 horas de operação, verificou-se que a concentração de Cr Total na saída do biorreator sem aeração chegou a um valor médio de 116 mg/L, indicando a saturação do mesmo. A concentração de Cr (VI) estabilizou a partir deste mesmo instante, em torno de 100 mg/L.

O biorreator aerado não chegou a atingir a saturação, sendo que as concentrações de Cr (VI) e de Cr Total, na saída deste, estabilizaram-se em torno de 75 mg/L e 90 mg/L, respectivamente, após 312 horas. Esse fato mostra que os micro-organismos presentes no biorreator aerado continuaram a remover o cromo, mesmo recebendo uma maior carga do metal, devido à saturação do primeiro biorreator, mais uma vez mostrando a vantagem de se trabalhar com os biorreatores em série. No entanto, com um maior tempo de operação provavelmente o biorreator atingiria a saturação.

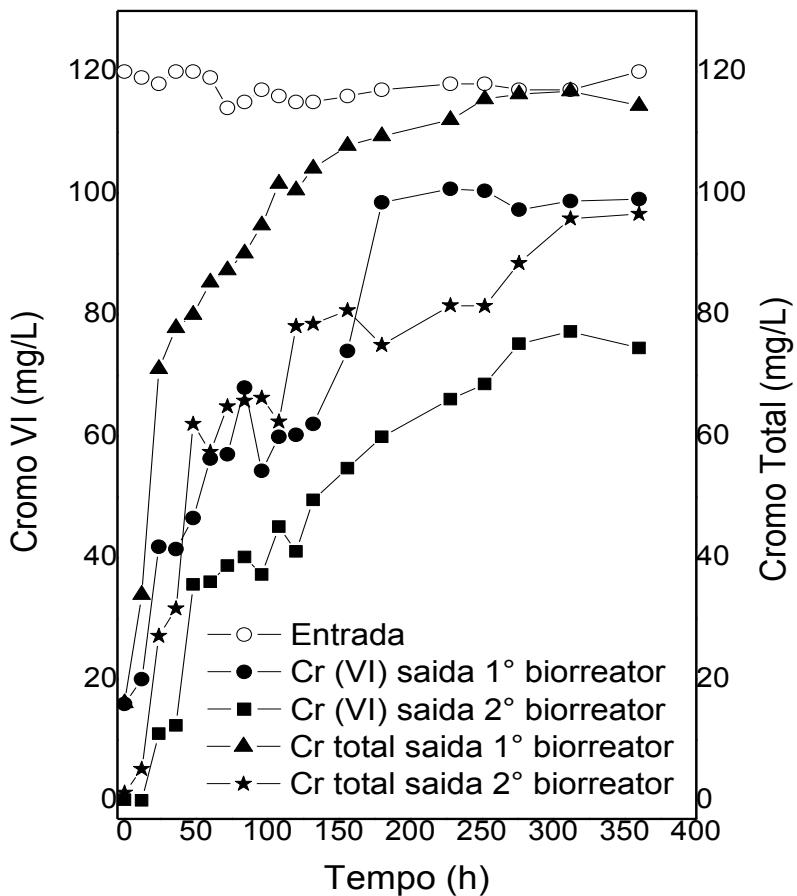


Figura 4.12 - Valores da concentração de Cr (VI) e Cromo Total em relação ao tempo para a saída dos biorreatores durante a saturação (120 mg/L).

A eficiência de remoção do sistema em função do tempo é mostrada na Figura 4.13. Neste caso, a eficiência global de remoção no TDH (48 horas) foi de 70% para o Cr (VI) e de 48% para o Cr Total, valores estes inferiores aos encontrados na cinética de 80 mg/L de Cr (VI), na qual a remoção foi de aproximadamente 100% para o tempo em questão. Esse fato era esperado devido ao aumento da concentração de cromo hexavalente adicionada. A eficiência global de remoção, após a estabilização do sistema, foi de 37,5% para o Cr (VI) e 25% para o Cromo Total.

A Figura 4.14 mostra a regeneração dos leitos, durante 96 horas de operação. Observa-se que os biorreatores só passaram a liberar baixas quantidades de Cr (VI) e Cr Total (< 1 mg/L), após 72 horas, três vezes o tempo necessário para a regeneração do sistema na cinética de 80 mg/L. No entanto, a concentração de cromo remanescente no meio, neste caso, foi maior.

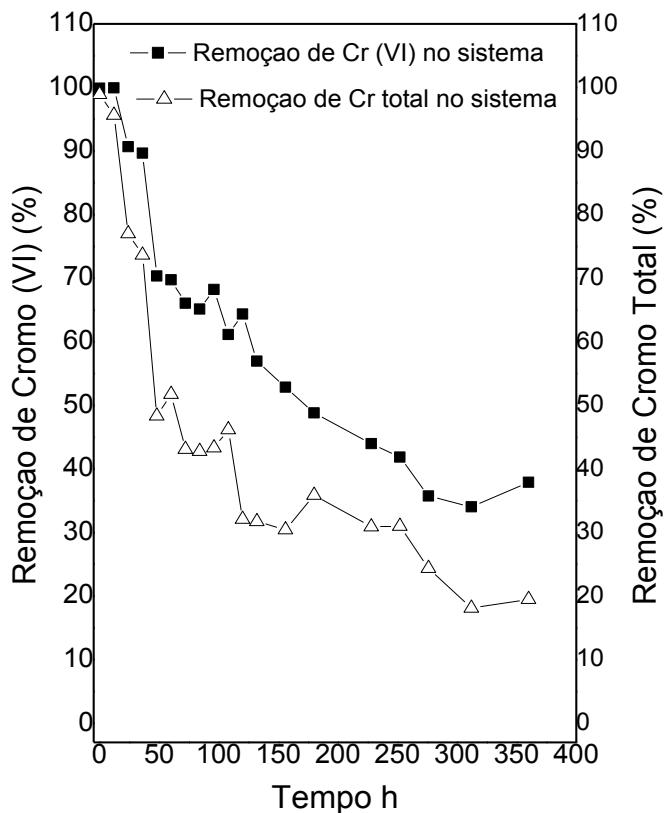


Figura 4.13 - Eficiência de Remoção do sistema em função do tempo (120 mg/L de Cr (VI)).

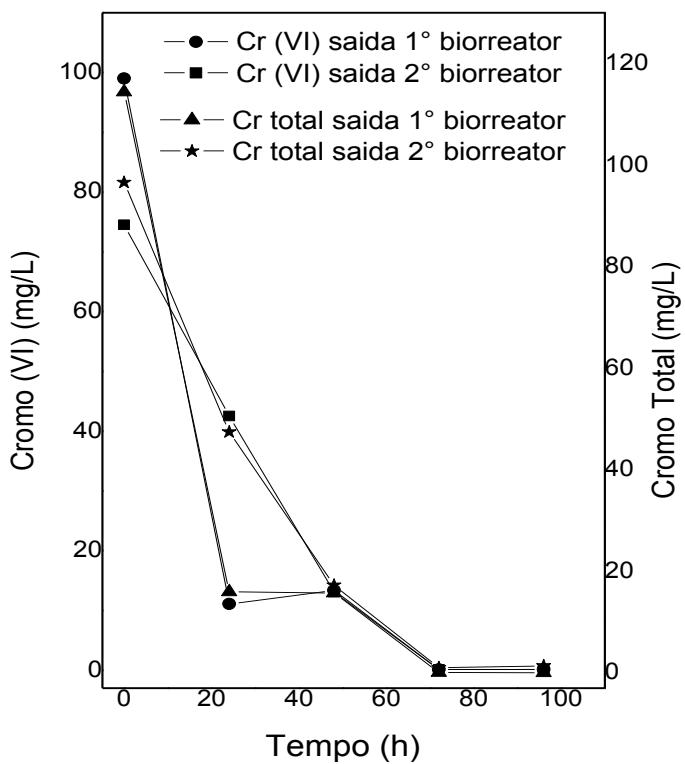


Figura 4.14 - Valores da concentração de Cr (VI) e Cromo Total em relação ao tempo para a saída dos biorreatores durante a regeneração (120 mg/L).

Leles (2010) não verificou a saturação em seu sistema estudado, durante 168 horas de operação, para a concentração de 120 mg/L de Cr (VI). A remoção de Cr (VI) e Cr total obtida neste experimento, quando o sistema se estabilizou, foi de 100%, o que ocorreu após 142 horas. No entanto, essa foi a primeira cinética do trabalho.

4.4.2.2 Remoção de COT e DQO

As remoções de Carbono Orgânico Total (COT) durante a saturação e a regeneração dos leitos são apresentadas na Figura 4.15 e na Figura 4.16, respectivamente. Nesta cinética, a concentração média de COT no efluente sintético foi igual a 1395 mg/L.

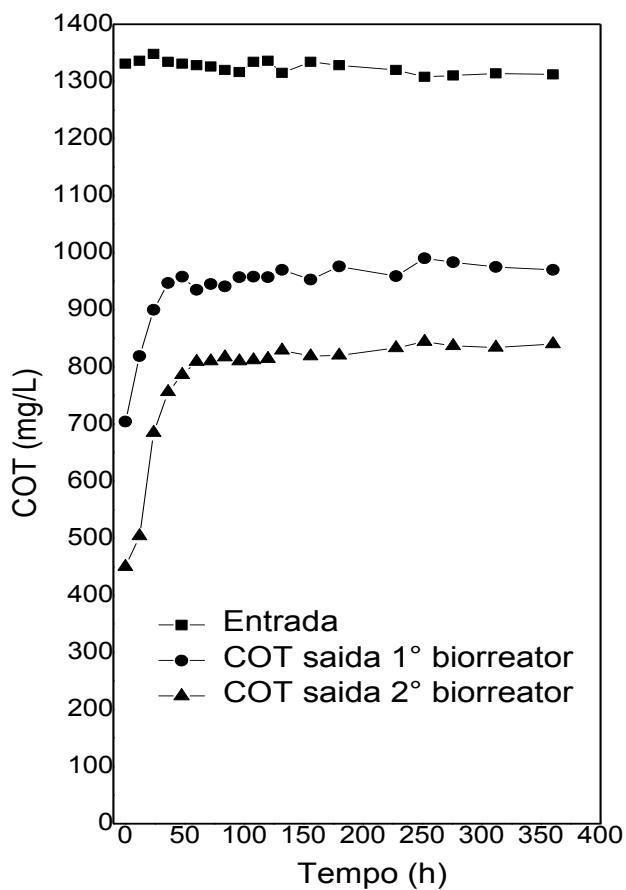


Figura 4.15 - Concentração de COT em relação ao tempo nas saídas dos biorreatores durante a saturação (120 mg/L Cr (VI)).

A Figura 4.15 mostra que a concentração de COT na saída do biorreator sem aeração aumentou gradativamente nas 48 horas iniciais. Analogamente a cinética anterior, o intervalo de tempo em que a concentração de COT aumentou, coincidiu com aquele em que a remoção de cromo foi mais alta. A partir desse momento ocorreu a estabilização na remoção de COT, em torno de 960 mg/L, até o final do experimento. Já no biorreator aerado, a concentração de

COT, na saída, também aumentou de forma significativa em 72 horas de operação, estabilizando em cerca de 830 mg/L, após esse tempo.

A eficiência média de remoção de COT no biorreator anaeróbio, durante a saturação, foi de 28,3%, enquanto que no biorreator aerado foi de 17,3%. A eficiência média global foi 41,3%.

Verifica-se, pela Figura 4.16, que a concentração de COT no primeiro biorreator diminui até o final da regeneração, chegando ao valor de 784 mg/L, totalizando uma remoção média de 13,9%. Já para o segundo biorreator, a concentração de COT decaiu gradativamente até o fim da regeneração, chegando ao valor de 620 mg/L, representando uma remoção média de 17%. A remoção média total de COT foi de 46%.

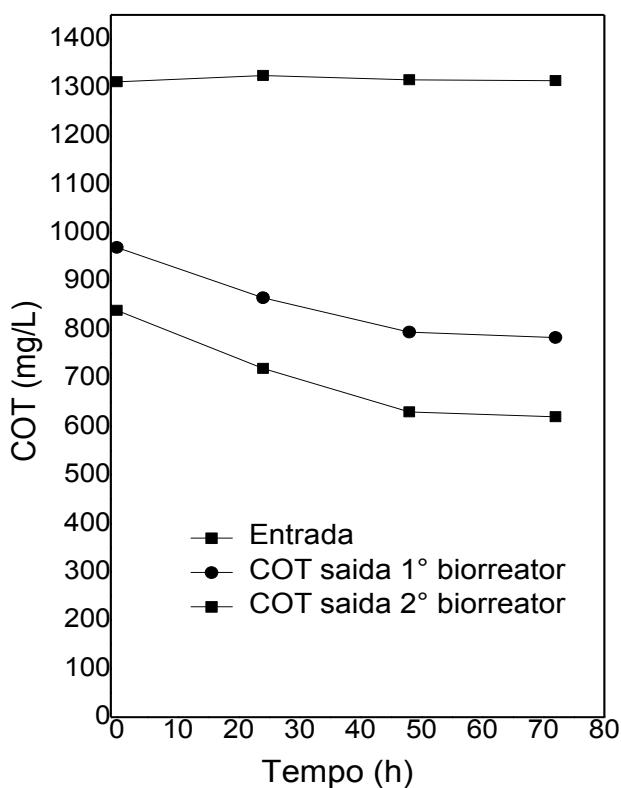


Figura 4.16 - Concentração de COT em relação ao tempo nas saídas dos biorreatores durante a regeneração (120 mg/L Cr (VI)).

As cinéticas de remoção de DQO são apresentadas na Figura 4.17 e na Figura 4.18, durante a saturação e regeneração dos leitos, respectivamente. A concentração média de DQO no efluente sintético foi de 3410 mg/L.

Pela Figura 4.17, observa-se que o valor da DQO aumenta gradativamente nas 48 horas iniciais, na saída do 1º biorreator estabilizando-se a partir desse momento, em torno de 2490 mg/L, até o final do experimento. Já no biorreator aerado, a concentração de DQO na

saída também aumenta consideravelmente, só que até 96 horas de operação, estabilizando em cerca de 2200 mg/L.

Durante a saturação, a eficiência média de remoção de DQO no biorreator sem aeração, foi de 29%, enquanto que no biorreator aerado foi de 18,3%. A eficiência média global foi 40%.

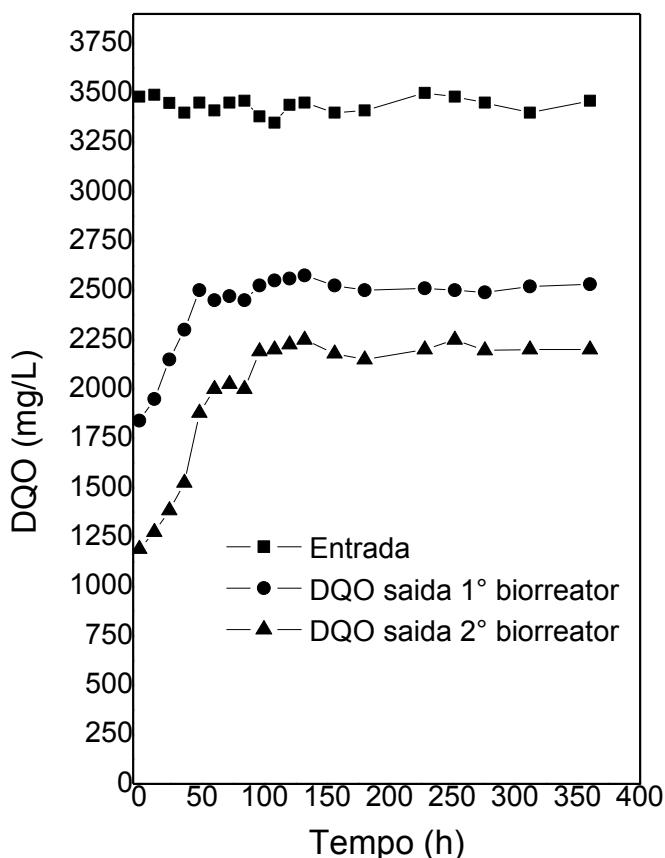


Figura 4.17 – DQO em relação ao tempo nas saídas dos biorreatores durante a saturação (120 mg/L Cr (VI)).

Conforme mostrado na Figura 4.18, a concentração de DQO no primeiro biorreator diminui durante toda regeneração, chegando ao valor final de 2050 mg/L. A remoção média foi de 28%. Já para o segundo biorreator, a DQO decai até o valor final de 1665 mg/L, o que corresponde a uma remoção média de 17%. A remoção média global foi de 51%.

Analogamente à cinética anterior, foram verificados os seguintes aspectos: aumento do COT e DQO nas saídas dos biorreatores no início da saturação, seguido de rápida estabilização na remoção de matéria orgânica, maior eficiência de remoção de matéria orgânica durante a regeneração (quando comparada ao ensaio de saturação) e ausência de crescimento celular significativo durante a saturação e regeneração.

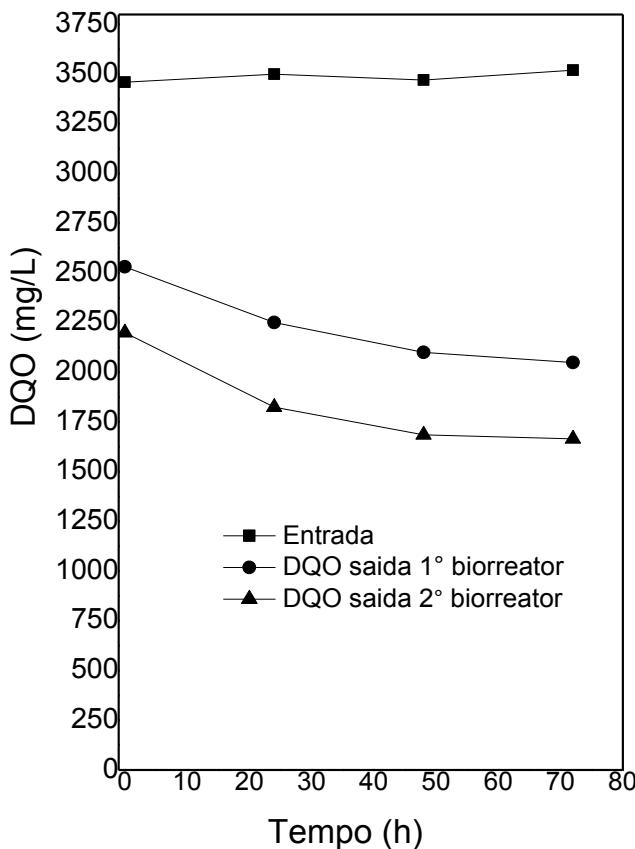


Figura 4.18 – DQO em relação ao tempo nas saídas dos biorreatores durante a regeneração (120mg/L Cr (VI)).

4.4.3 Concentração inicial de 150 mg/L de Cr (VI) (Saturação)

As Tabelas 4.7 e 4.8 apresentam os valores da concentração de SSV, do pH e do oxigênio dissolvido durante a cinética com 150 mg/L de Cr (VI) inicial. O tempo total de operação na saturação foi de 336 horas, enquanto que na regeneração foi de 72 horas. Os parâmetros analisados não apresentaram variações relevantes quando comparados aos valores obtidos nas cinéticas anteriores, como pode ser observado nas Tabelas 4.8 e 4.9, indicando que o sistema atingiu o equilíbrio em relação a estas variáveis.

Como nas demais cinéticas, a concentração de SSV decresceu no inicio da saturação, até 96 horas neste caso, permanecendo praticamente estável, após esse instante, até o final da regeneração. Como já observado, pode ter ocorrido alterações no metabolismo celular, visando uma nova adaptação às condições do reator.

Tabela 4.7 – SSV, pH e O₂ dissolvido durante a saturação (150 mg/L Cr (VI))

Tempo (horas)	SSV (g/L)		pH			O₂ dissolvido (mg/L)	
	Sem aeração	Aerado Intermitente	Entrada	Saída S/aeração	Saída Aerado	Sem aeração	Aerado Intermitente
0	2,25	2,30	7,1	7,3	7,4	1,0	3,2
72	1,70	1,80	6,5	6,9	6,2	0,9	2,5
96	1,50	1,70	6,4	6,7	7,3	1,0	2,4
144	1,50	1,75	6,7	6,7	6,4	0,9	2,8
216	1,62	1,80	6,8	7,0	7,4	0,8	2,4
288	1,70	1,80	7,1	7,6	7,6	0,6	2,6
336	1,60	1,70	7,0	7,2	7,3	1,0	2,8

O Plaqueamento, ao contrário dos ensaios anteriores, mostrou uma quantidade de micro-organismos viáveis na ordem de 10^5 células/mL nos dois biorreatores, no início da saturação (o que corresponde ao final da cinética anterior) e também ao final desta. Os biorreatores mantiveram suas condições próximas.

Tabela 4.8 – SSV, pH e O₂ dissolvido durante a regeneração (150 mg/L Cr (VI))

Tempo (horas)	SSV (g/L)		pH			O₂ dissolvido (mg/L)	
	Sem aeração	Aerado Intermitente	Entrada	Saída S/aeração	Saída Aerado	Sem aeração	Aerado Intermitente
0	1,60	1,70	7,0	7,2	7,3	0,9	2,8
24	1,40	2,10	6,0	6,5	6,2	1,0	2,5
48	1,50	2,00	6,4	6,7	7,3	0,8	2,4
72	1,70	1,80	6,7	6,7	6,4	0,6	2,8

4.4.3.1 Remoção de Cromo

A Figura 4.19 mostra a cinética de remoção de Cr (VI) e Cromo Total, após 336 horas. Nesta cinética, o biorreator sem aeração atingiu novamente a saturação, em relação a concentração de Cromo Total, após 216 horas.

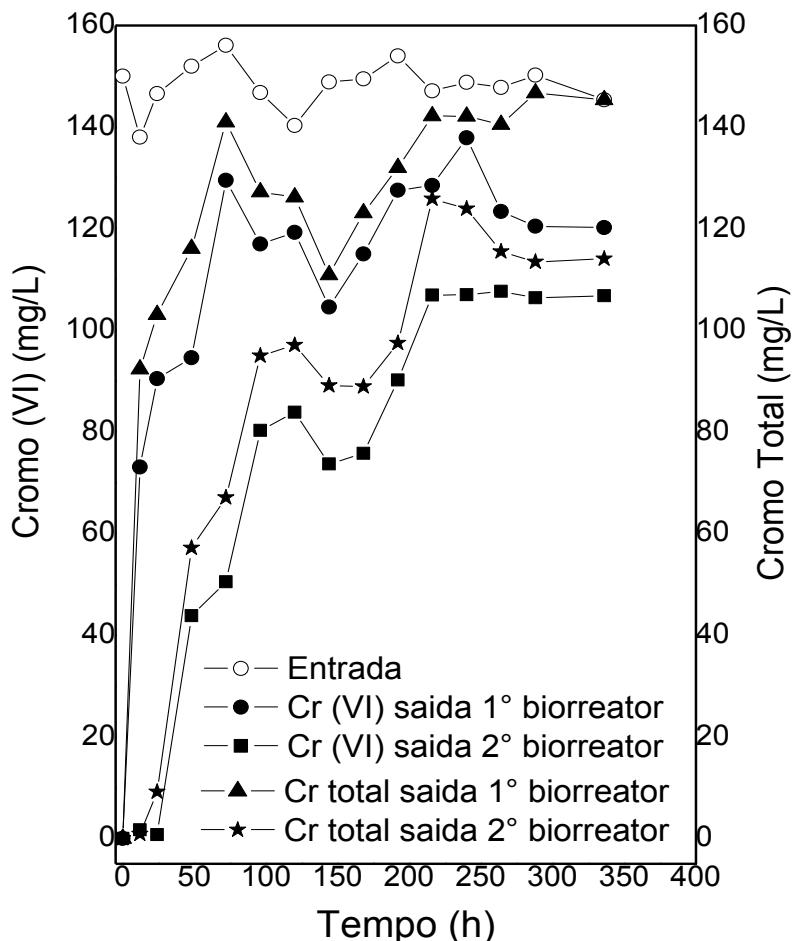


Figura 4.19 - Valores da concentração de Cr (VI) e Cromo Total em relação ao tempo para a saída dos biorreatores durante a saturação (150 mg/L).

A concentração média de Cr (VI) na entrada do sistema foi de 146 mg/L. No primeiro biorreator, a concentração de Cr (VI) estabilizou-se em 216 horas, em torno de 125 mg/L. A concentração de Cr Total na saída chegou a um valor médio de 143 mg/L, em 216 horas, indicando a saturação do biorreator sem aeração.

O biorreator aerado não atingiu a saturação. As concentrações de Cr (VI) e de Cr Total, na saída deste, estabilizaram-se em torno de 106 mg/L e 120 mg/L, respectivamente, após 216 horas. Dessa vez, os micro-organismos presentes no biorreator aerado removeram pouco o cromo após a saturação do primeiro biorreator, mostrando que para essa concentração

a capacidade de remoção do sistema foi seriamente afetada, provavelmente devido ao aumento da concentração inicial e ao efeito da bioacumulação.

A Figura 4.20 mostra a eficiência de remoção do sistema em função do tempo, na cinética de 150 mg/L de Cr (VI). Verifica-se que a eficiência global de remoção no TDH (48 horas) foi de 71% para o Cr (VI) e de 65% para o Cr Total, valores estes pouco superiores aos encontrados na cinética de 120 mg/L de Cr (VI).

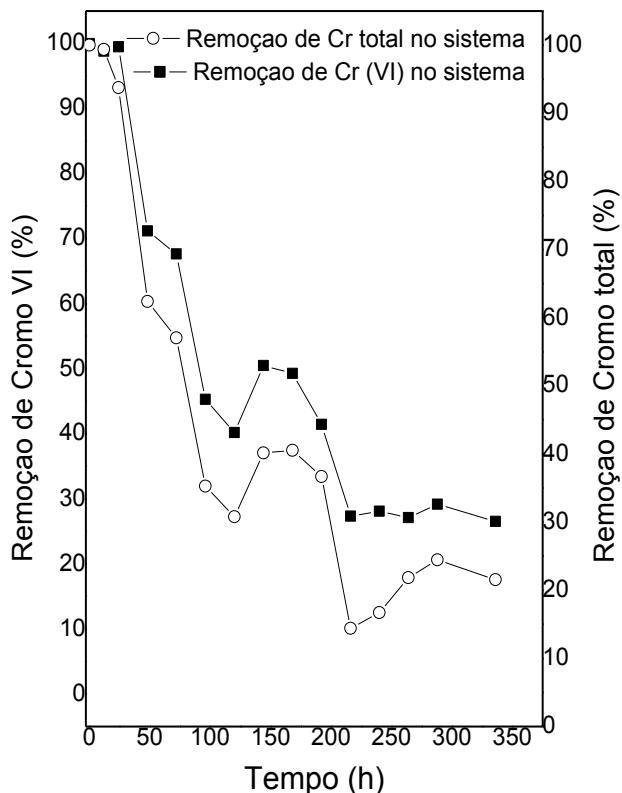


Figura 4.20 - Eficiência de remoção do sistema em função do tempo (150 mg/L de Cr (VI))

A eficiência média global de remoção, após a estabilização do sistema (216 horas), foi de 29% para o Cr (VI) e 20% para o Cr Total, inferior à cinética de 120 mg/L, devido ao aumento da concentração de cromo hexavalente adicionada.

A Figura 4.21 mostra a regeneração dos leitos, em 72 horas de operação. Os biorreatores passaram a liberar baixas quantidades de Cr (VI) e Cr Total (< 1 mg/L), após 72 horas, o mesmo tempo necessário para a regeneração na cinética de 120 mg/L.

Utilizando a concentração de 150 mg/L de Cr (VI) inicial, Leles (2010) verificou a saturação do reator anaeróbio, para o Cr Total, em 140 horas de operação. A remoção de Cr (VI) foi de 20% e a de Cr total foi de 8%, após a estabilização do sistema, que aconteceu depois de 220 horas.

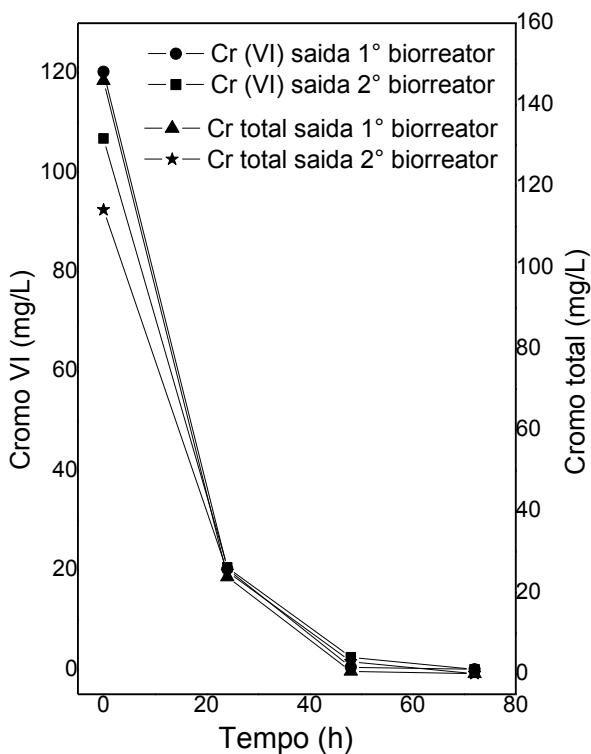


Figura 4.21 - Valores da concentração de Cr (VI) e Cromo Total em relação ao tempo para a saída dos biorreatores durante a regeneração (150 mg/L).

4.4.3.2 Remoção de COT e DQO

As cinéticas de remoção de Carbono Orgânico Total (COT) durante a saturação e a regeneração dos leitos são apresentadas na Figura 4.22 e 4.23, respectivamente. Nesta cinética, a concentração média de COT no efluente sintético foi igual a 1345 mg/L.

A concentração de COT na saída do biorreator sem aeração aumentou nas 48 horas iniciais, mesmo intervalo de tempo em que a remoção de cromo foi mais alta, assim como nas cinéticas anteriores. O sistema estabilizou a partir desse momento, com a concentração de COT na saída do biorreator sem aeração em torno de 1060 mg/L, até o final do experimento. Já no biorreator aerado, a concentração de COT, na saída, aumentou até 120 horas, estabilizando-se em cerca de 960 mg/L, após esse instante. Na saturação, a eficiência média de remoção de COT, no biorreator sem aeração, foi de 21,4%, enquanto que no biorreator aerado foi de 10,4%. A eficiência média global foi 31%.

A Figura 4.23 mostra que a concentração de COT no primeiro biorreator diminui até o final da regeneração, chegando ao valor de 870 mg/L, correspondendo a uma remoção média

de 30%. Já para o segundo biorreator, a concentração de COT decaiu até ao valor final de 760 mg/L, representando uma remoção média de 9,7%. A remoção média total de COT foi de 37%.

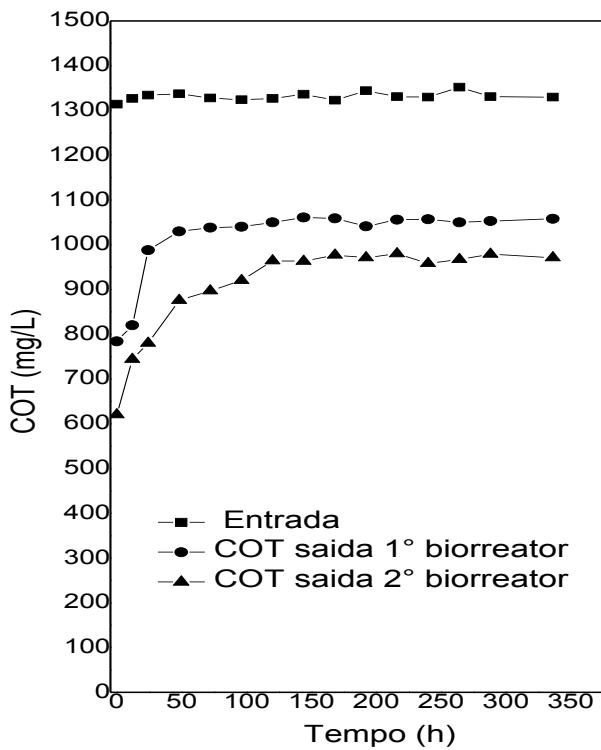


Figura 4.22 - Concentração de COT em relação ao tempo nas saídas dos biorreatores durante a saturação (150 mg/L Cr (VI)).

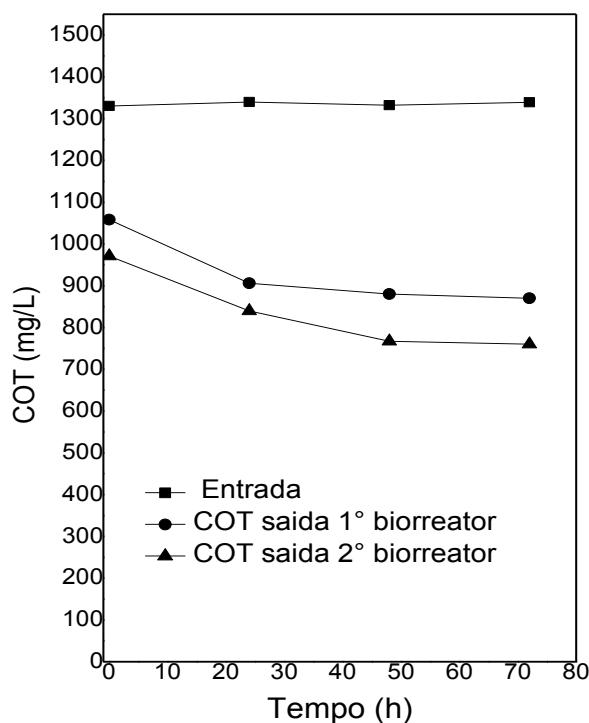


Figura 4.23 - Concentração de COT em relação ao tempo nas saídas dos biorreatores durante a regeneração (150 mg/L Cr (VI)).

As Figuras 4.24 e 4.25 mostram as remoções de DQO durante a saturação e regeneração dos leitos. A concentração média de DQO no efluente sintético foi de 3580 mg/L.

Na saturação, o valor da DQO aumenta gradativamente nas 144 horas iniciais, na saída dos dois biorreatores estabilizando-se a partir desse momento, em torno de 2850 mg/L, no anaeróbio, em 2630 mg/L, no aerado, até o final do experimento. A eficiência média de remoção de DQO no biorreator sem aeração foi de 23%, enquanto que no biorreator aerado foi de 11,8%. A eficiência média global foi 32,6%.

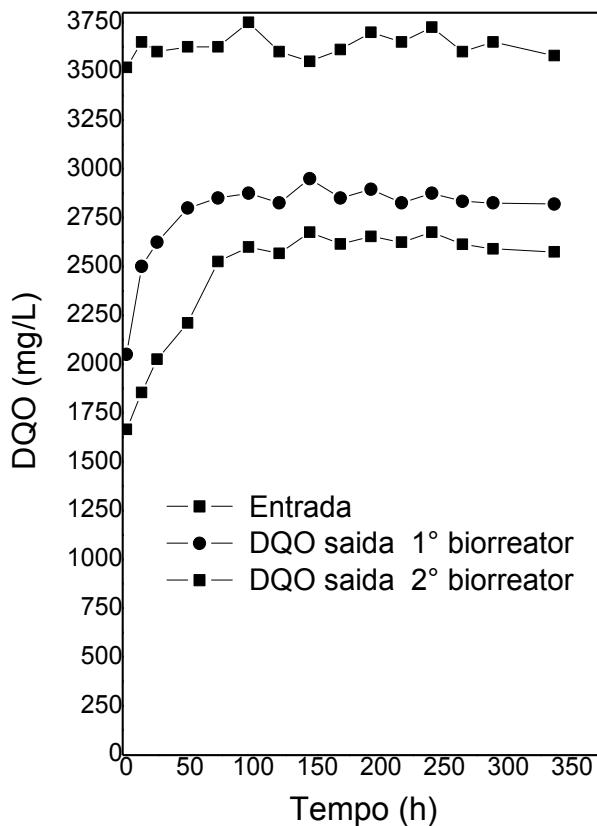


Figura 4.24 – DQO em relação ao tempo nas saídas dos biorreatores durante a saturação (150 mg/L Cr (VI)).

A Figura 4.25 mostra que, na regeneração, a concentração de DQO no primeiro biorreator diminui até o valor final de 2300 mg/L. A remoção média foi de 31,2%. Já para o segundo biorreator, a DQO decai até o valor final de 2010 mg/L, o que corresponde a uma remoção média de 9,7%. A remoção média global foi de 21%.

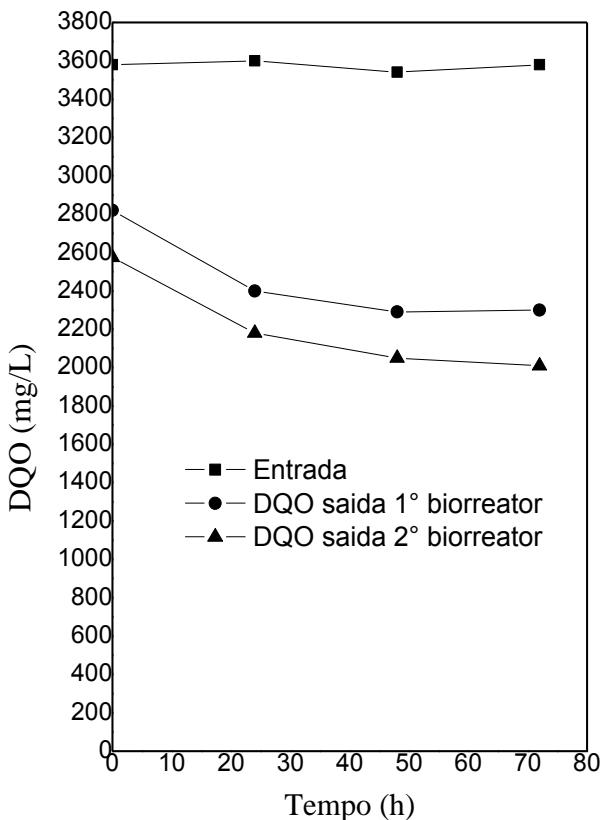


Figura 4.25 – DQO em relação ao tempo nas saídas dos biorreatores durante a regeneração (150 mg/L Cr (VI)).

Nos três ensaios cinéticos foram verificados os seguintes aspectos, que podem caracterizar o funcionamento dos biorreatores nas concentrações estudadas:

- Morte de micro-organismos no início de cada saturação seguido de crescimento celular, evidenciando o processo de readaptação da biomassa a cada concentração estudada.
- Ausência de crescimento celular significativo durante a saturação e regeneração, o que sugere, que a atividade celular esteve voltada para a remoção de cromo, ou que a degradação da matéria orgânica foi usada para a manutenção celular; e que a presença do metal, provavelmente bioassorvido nas células, afetou o crescimento dos micro-organismos.
- Diminuição da remoção de Cr (VI) e Cr Total com o aumento da concentração inicial de cromo hexavalente adicionada ao meio.
- Diminuição do tempo de início da saturação e de estabilização na remoção de cromo, com o aumento da concentração inicial de cromo hexavalente adicionada ao meio, sendo que na cinética de 80 mg/L a saturação não ocorreu.

- Para a concentração inicial de 80 mg/L, o biorreator aerado só passou a liberar cromo, acima da quantidade permitida (> 1 mg/L), após 168 horas (7 dias). Este comportamento mostra que, dependendo da concentração de cromo no afluente, a utilização do sistema em série pode ser eficiente. No entanto, para as concentrações de 120 e 150 mg/L, ocorreu a liberação de quantidades superiores às permitidas em apenas 24 horas de processo. A reposição da biomassa nos reatores, após cada cinética, poderia reverter positivamente esse fato.
- Aumento dos valores de COT e DQO nas saídas dos biorreatores no início da saturação provavelmente devido à morte e lise celular.
- Rápida estabilização na remoção de matéria orgânica, sendo que nas cinéticas de 120 mg/L e 150 mg/L, devido à saturação do 1º biorreator (como efeito da bioacumulação) essa estabilização ocorreu em um tempo menor.
- Maior eficiência de remoção de matéria orgânica na regeneração, quando comparada à saturação, indicando que a presença de cromo no meio afeta a remoção da matéria orgânica.

4.4.4 Cinética de 150 mg/L após adição de células

Após a adição de nova biomassa aos dois biorreatores, repetiu-se o ensaio cinético com 150 mg/L de Cr (VI) inicial. Os valores dos parâmetros pH, O₂ dissolvido e SSV permaneceram próximos aos obtidos nas demais cinéticas. A contagem de micro-organismos viáveis aumentou, em relação ao último experimento, permanecendo na ordem de 10^7 , antes e após este ensaio.

4.4.4.1 Remoção de cromo

A Figura 4.26 mostra a cinética de remoção de Cr (VI) e Cromo Total, após 600 horas, utilizando uma concentração de 150 mg/L no meio sintético (afluente). Os biorreatores não saturaram em 600 horas de operação.

A concentração média de Cr (VI) na entrada do sistema foi de 149 mg/L. Em 96 horas de operação, verificou-se que as concentrações de Cr (VI) e Total, na saída do biorreator sem aeração, estabilizaram-se a um valor médio de 78 mg/L e 95 mg/L, respectivamente. O biorreator aeróbio também estabilizou mais ou menos no mesmo tempo, em relação à

concentração de Cr (VI), no valor de 49 mg/L. Já a concentração de Cr Total na saída do segundo biorreatore se tornou constante apenas após 336 horas de experimento, no valor de aproximadamente 100 mg/L. Tal fato mostra que a biorredução do Cr (VI) ocorreu de forma significativa por um longo tempo de processo

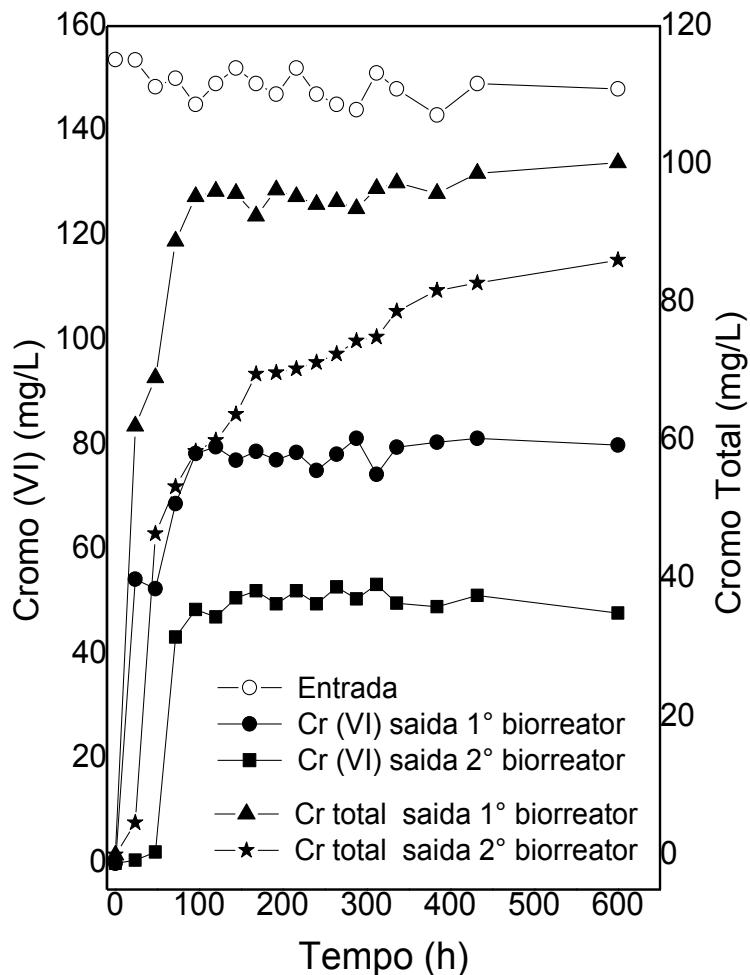


Figura 4.26 - Valores da concentração de Cr (VI) e Cromo Total em relação ao tempo para a saída dos biorreatores durante a saturação (150 mg/L após adição de células)

A Figura 4.27 mostra a eficiência de remoção do sistema em função do tempo. A eficiência global de remoção no TDH (48 horas) foi de 98% para o Cr (VI) e de 70% para o Cr Total. Após a estabilização em 96 horas de operação, em relação à remoção de Cr (VI), a eficiência média global de remoção foi de 67% para o Cr (VI). A remoção Cr Total diminui até o fim do ensaio, com 46% de eficiência média. Esses resultados foram melhores que os obtidos no ensaio anterior (com 150 mg/L de Cr (VI)), mostrando que a reposição de biomassa melhora o processo. No entanto, os valores na saída do sistema ainda continuam acima dos limites permitidos (1 mg/L para o Cr Total e 0,1 mg/L para o Cr (VI)).

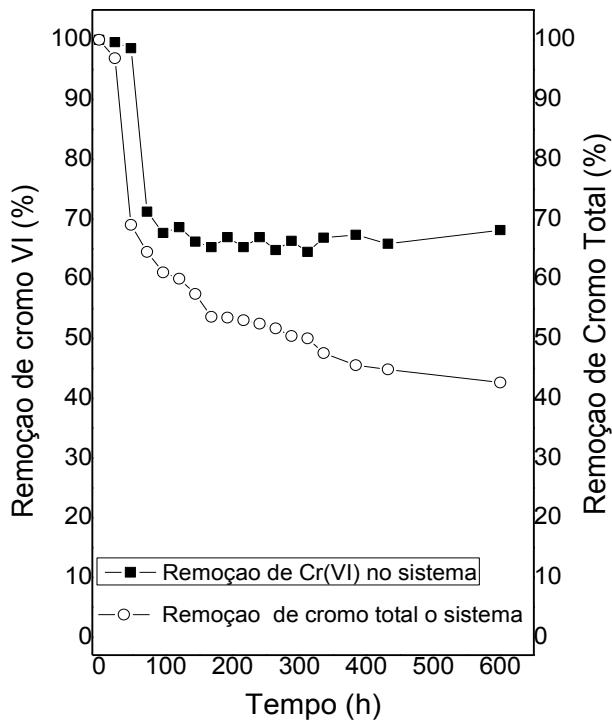


Figura 4.27 - Eficiência de remoção do sistema em função do tempo (150 mg/L de Cr (VI) após adição de células).

A Figura 4.28 mostra a regeneração dos leitos, em 120 horas. A regeneração neste ensaio seguiu o perfil observado nas cinéticas anteriores.

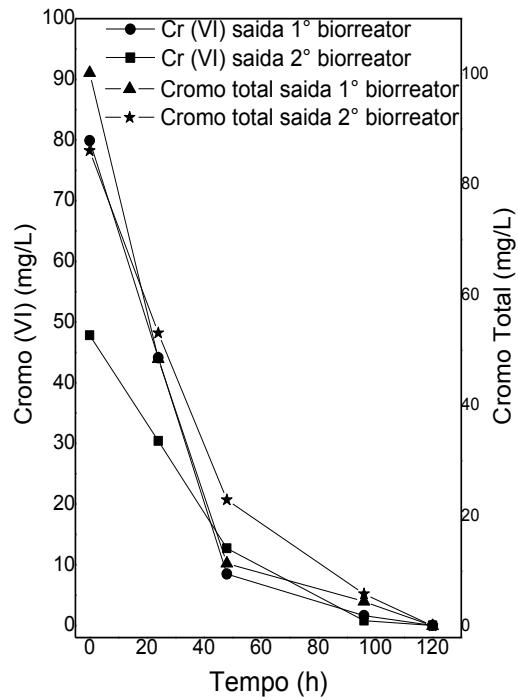


Figura 4.28 - Valores da concentração de Cr (VI) e Cromo Total em relação ao tempo para a saída dos biorreatores durante a regeneração (150 mg/L de Cr (VI), após adição de células).

4.4.4.2 Remoção de COT

As cinéticas de remoção de Carbono Orgânico Total (COT) durante a saturação e a regeneração dos leitos são apresentadas na Figura 4.29 e 4.30, respectivamente.

A cinética de remoção de COT seguiu o mesmo perfil apresentado nos demais ensaios descritos nos itens anteriores, não apresentando nenhuma modificação relevante em relação ao já observado e discutido. O sistema estabilizou, em relação remoção de COT, após 72 horas de experimento.

Na saturação, a eficiência média de remoção de COT, no biorreator sem aeração, foi de 25%, enquanto que no biorreator aerado foi de 11%. A eficiência média global foi 27%.

Desse modo, constatou-se que a adição de biomassa não influenciou na remoção de COT assim como influenciou na remoção de cromo. O metabolismo dos micro-organismos presentes no sistema esteve voltado para a remoção do metal. Isso pode ser observado pelo fato de que os biorreatores não saturaram após 600 horas de operação, com uma concentração de Cr (VI) inicial elevada.

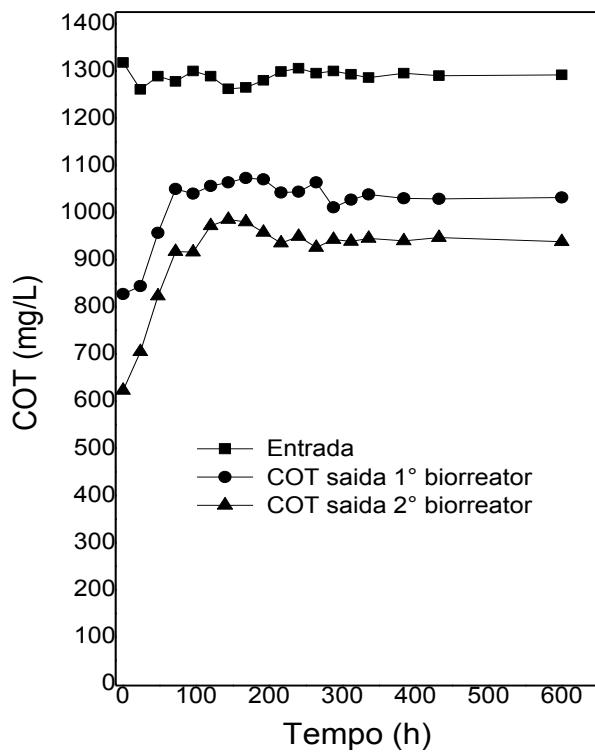


Figura 4.29 - Concentração de COT em relação ao tempo nas saídas dos biorreatores durante a saturação (150 mg/L Cr (VI) após adição de células).

A Figura 4.30 mostra que a regeneração ocorreu em 120 horas. A eficiência média no biorreator sem aeração foi de 35%, enquanto que para o segundo biorreator, a remoção média foi de 13%. A remoção média total de COT foi de 45%, maior que a obtida na saturação e semelhante ao já observado nos outros experimentos.

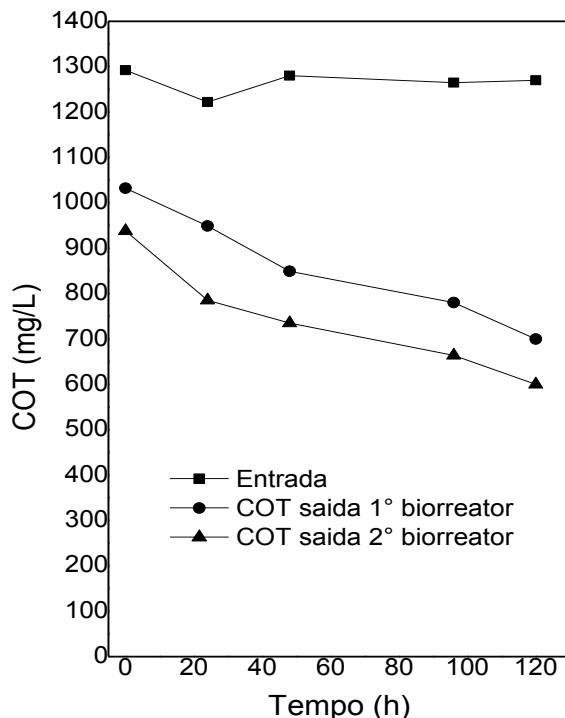


Figura 4.30 – Concentração de COT em relação ao tempo nas saídas dos biorreatores durante a regeneração (150 mg/L Cr (VI) após adição de células).

4.4.5 Curvas de ruptura

Os resultados obtidos através das curvas de ruptura, em cada um dos casos estudados, servem como comparação em relação ao comportamento típico de processos adsorptivos.

4.4.5.1 Concentração Inicial (Co) de 80 mg/L de Cr (VI)

As Figuras 4.31 e 4.32 mostram as curvas de ruptura para a remoção de Cr (VI) e Cr Total, respectivamente, para os dois biorreatores, para Co = 80 mg/L.

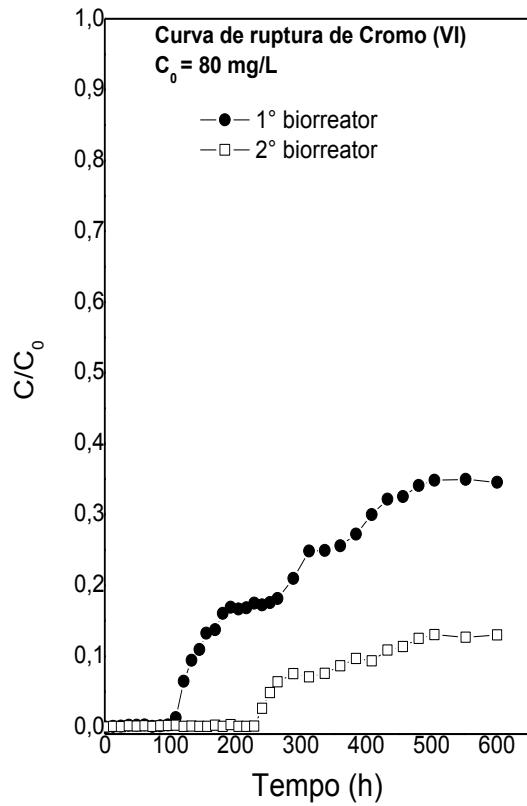


Figura 4.31 – Curvas de Ruptura de Cr (VI) para os biorreatores ($C_0 = 80 \text{ mg/L}$).

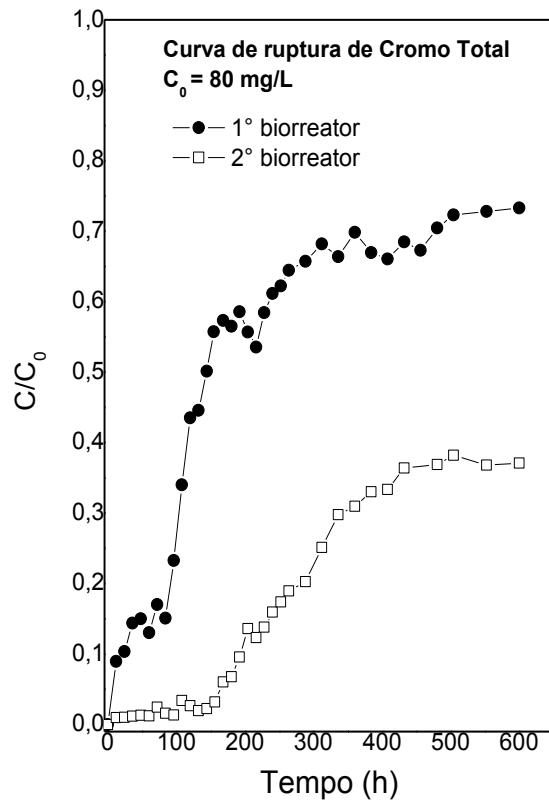


Figura 4.32 – Curvas de Ruptura de Cr Total para os biorreatores ($C_0 = 80 \text{ mg/L}$).

A partir dos dados obtidos, observa-se que os biorreatores não atingiram o Ponto de Exaustão nesta concentração, ou seja, o ponto no qual a razão C/Co atinge o valor unitário, o que indica que o leito não possui mais capacidade de remoção de qualquer soluto (saturação). Definindo-se arbitrariamente o Ponto de Ruptura (PR) com base nos limites permitidos pela legislação (0,1 mg/L para o Cr (VI) e 1 mg/L para o Cr Total), têm se, neste caso, a razão C/Co = 0,1/80 = 0,00125 para a curva de ruptura de Cr (VI). Já para a curva de ruptura de Cr Total, têm se a razão C/Co = 1/80 = 0,0125.

Pela Figura 4.31, observa-se que o biorreator sem aeração atingiu o Ponto de Ruptura (PR) de Cr (VI) em 108 horas de operação, enquanto que o biorreator aerado atingiu em 240 horas, mostrando que o sistema em série é capaz de tratar o efluente, atendendo aos limites estabelecidos pela legislação, por um intervalo de tempo longo.

A Figura 4.32 mostra que o biorreator sem aeração alcançou o PR, em relação à concentração de Cr Total, em 12 horas e o aerado em 72 horas de operação.

4.4.5.2 Concentração Inicial (Co) de 120 mg/L de Cr (VI)

As curvas de ruptura de Cr (VI) e Cr Total obtidas, em Co = 120 mg/L, são apresentadas nas Figuras 4.33 e 4.34, respectivamente.

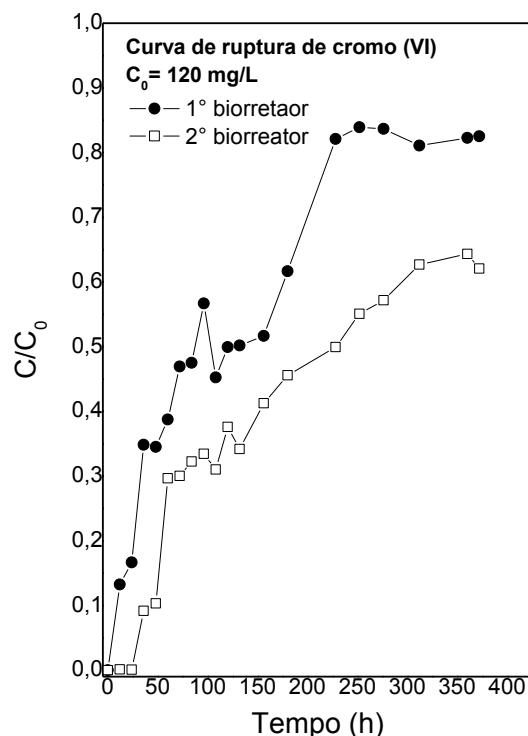


Figura 4.33 – Curvas de Ruptura de Cr (VI) para os biorreatores (Co = 120 mg/L).

Em relação à curva de ruptura de Cr (VI), ambos os biorreatores não alcançaram, novamente, o Ponto de Exaustão (PE), dentro do tempo de operação estudado. Já em termos de concentração de Cr Total, verificou-se que o biorreator sem aeração quase atingiu o PE em 228 horas. Já o biorreator aerado não atingiu o PE nesta concentração. Definindo-se mais uma vez o Ponto de Ruptura (PR) com base nas especificações legais para descarte de cromo, tem-se a razão $C/Co = 0,1/120 = 0,0008$ para a curva de ruptura de Cr (VI); e $C/Co = 1/120 = 0,008$ para a curva de ruptura de Cr Total. O 1º biorreator alcançou o Ponto de Ruptura (PR) em 12 horas de operação, enquanto que o segundo atingiu em 24 horas. Isso mostra que, para a concentração de 120 mg/L de Cr (VI) inicial, o sistema não se mostrou eficiente em relação aos padrões de lançamento de Cr (VI) estipulados pela legislação.

A Figura 4.34 mostra que ambos os biorreatores alcançaram o PR, em relação à concentração de Cr Total, em 12 horas de operação.

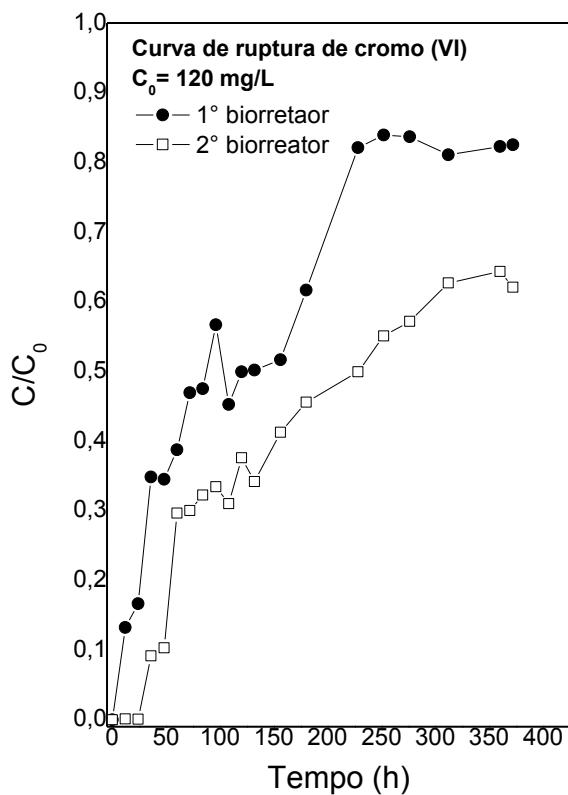


Figura 4.34 – Curvas de Ruptura de Cr Total para os biorreatores ($Co = 120 \text{ mg/L}$).

4.4.5.3 Concentração Inicial (Co) de 150 mg/L de Cr (VI)

As Figuras 4.35 e 4.36 mostram as curvas de ruptura para a remoção de Cr (VI) e Cr Total, respectivamente, para os dois biorreatores, para $Co = 150 \text{ mg/L}$. Neste caso, os

biorreatores, principalmente o sem aeração, quase atingiram o Ponto de Exaustão (PE) em termos de concentração de Cr (VI), dentro do tempo de operação avaliado. Já em relação à curva de ruptura de Cr Total, verificou-se que apenas o 1º biorreator atingiu o PE, em 216 horas de experimento. Os Pontos de Ruptura (PR) foram iguais a $C/Co = 0,1/150 = 0,0007$, para a curva de ruptura de Cr (VI); e $C/Co = 1/150 = 0,007$, para a curva de ruptura de Cr Total.

Como pode ser observado na Figura 4.35, o biorreator sem aeração chegou ao Ponto de Ruptura (PR) de Cr (VI) em 12 horas de operação, enquanto que o biorreator aerado atingiu em 48 horas.

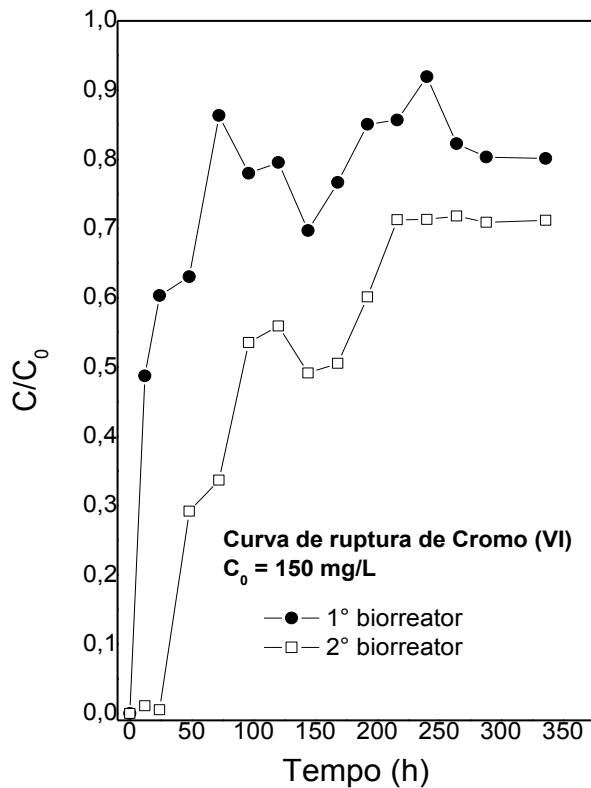


Figura 4.35 – Curvas de Ruptura de Cr (VI) para os biorreatores ($Co = 150 \text{ mg/L}$).

Os Pontos de Ruptura obtidos, em termos de concentração de Cr Total, foram 12 e 24 horas para os biorreatores anaeróbio e aerado, respectivamente, como mostrado na Figura 4.36.

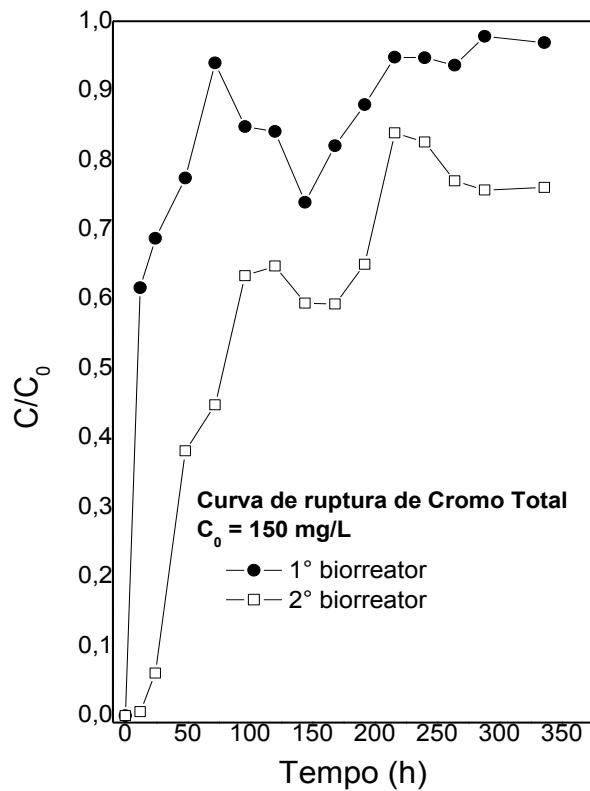


Figura 4.36 – Curvas de Ruptura de Cr Total para os biorreatores ($C_0 = 150$ mg/L).

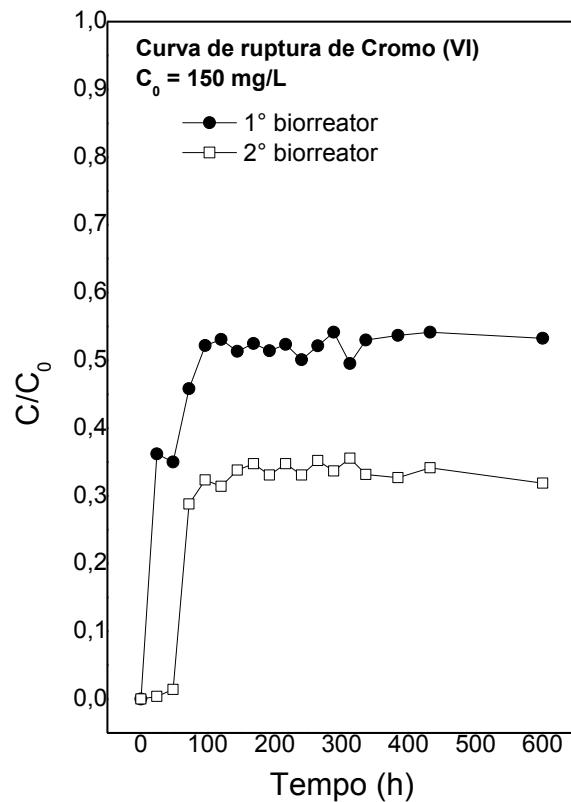
4.4.5.4 Concentração Inicial (C_0) de 150 mg/L de Cr (VI) após adição de células

As curvas de ruptura, após reposição de células, são mostradas nas Figuras 4.37 e 4.38 para Cr (VI) e Cr Total, respectivamente.

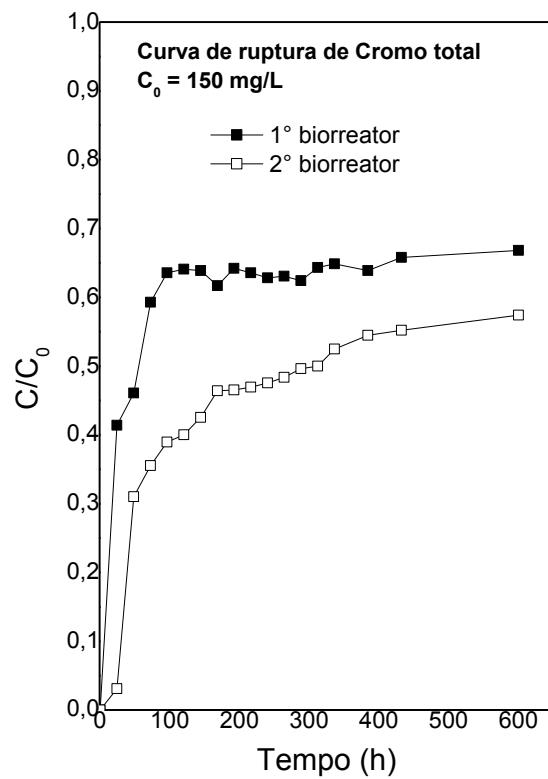
Mesmo com uma concentração inicial de Cr (VI) elevada, os biorreatores, não atingiram o Ponto de Exaustão (PE). Os Pontos de Ruptura (PR) foram iguais à cinética anterior (150 mg/L) com $C/Co = 0,0007$, para a curva de ruptura de Cr (VI) e $C/Co = 0,007$, para a curva de ruptura de Cr Total.

O biorreatore sem aeração atingiu o Ponto de Ruptura (PR) de Cr (VI) em 12 horas de operação, enquanto que o biorreatore aerado atingiu em 48 horas.

A Figura 4.38 mostra que os Pontos de Ruptura encontrados, em termos de concentração de Cr Total, foram de 12 e 24 horas para os biorreatores sem aeração e aerado, respectivamente.

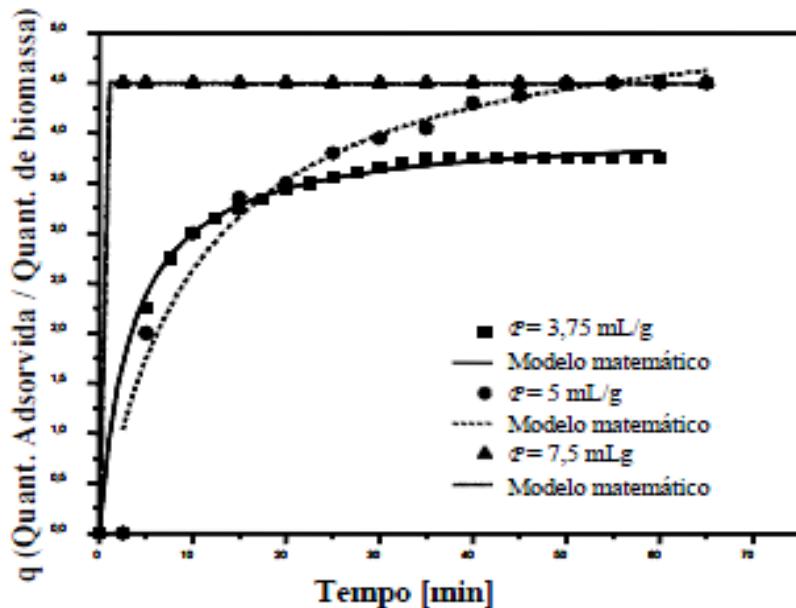


**Figura 4.37 – Curvas de Ruptura de Cr VI para os biorreatores
 $(C_0 = 150 \text{ mg/L} \text{ após adição de células})$**



**Figura 4.38 – Curvas de Ruptura de Cr Total para os biorreatores
 $(C_0 = 150 \text{ mg/L} \text{ após adição de células})$**

O comportamento qualitativo das curvas de ruptura obtidas, com exceção das curvas para Co=80 mg/L, se mostrou similar ao esperado para processos adsorтивos típicos, conforme ilustrado por Santos et al (2003) *apud* Leles (2010) e apresentado na Figura 4.39.



**Figura 4.39 – Curva cinética de adsorção de gasolina em sabugo de milho
(SANTOS et al, 2003 *apud* LELES, 2010).**

Nesse sentido, pode-se inferir que, ao decorrer dos experimentos, o processo de bioassorção passa a ser limitante no processo, apesar de ser uma etapa lenta o suficiente para não bloquear a membrana celular. O PR, para Co=80 mg/L foi atingido em um tempo longo (>100 horas), sugerindo que, nesta concentração, o Cr (VI) foi reduzido significativamente a Cr (III) pela biomassa (biorredução). No entanto, nas demais concentrações, o tempo em que o PR foi alcançado foi praticamente igual para o Cr (VI) e para o Cr Total, em ambos os biorreatores, o que evidencia a ocorrência do processo de bioassorção. Uma abordagem sobre os mecanismos de remoção de cromo é apresentada no item 4.6

4.5 - Determinação dos Tempos de Residência (DTR)

A Figura 4.40 mostra a curva de distribuição cumulativa para o tempo de residência médio adotado para o sistema, na forma adimensional. Os pontos representam os dados experimentais e a linha representa o modelo sigmoide ajustado.

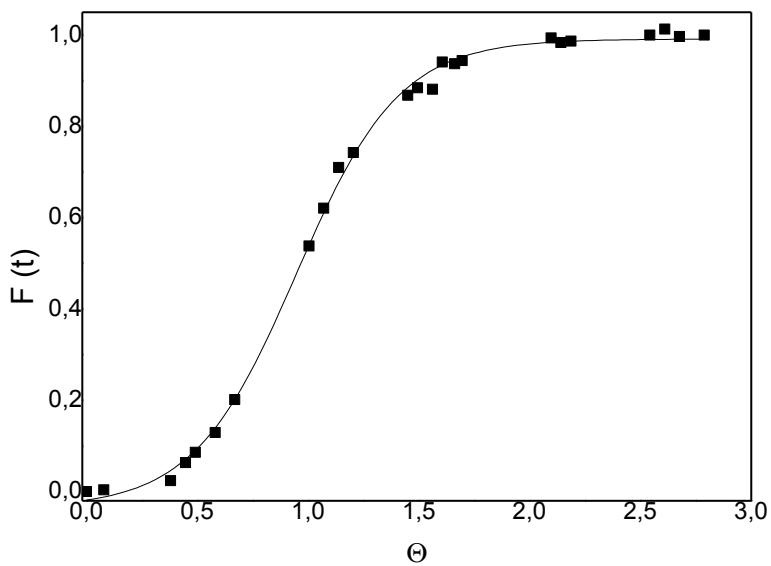


Figura 4.40 – Distribuição cumulativa adimensional

A distribuição cumulativa fornece a curva $E(t)$ (derivada primeira da função $F(t)$) necessária ao cálculo da variância e consequentemente do coeficiente de dispersão axial. A curva $E(t)$ para os biorreatores na condição estudada está representada na Figura 4.41.

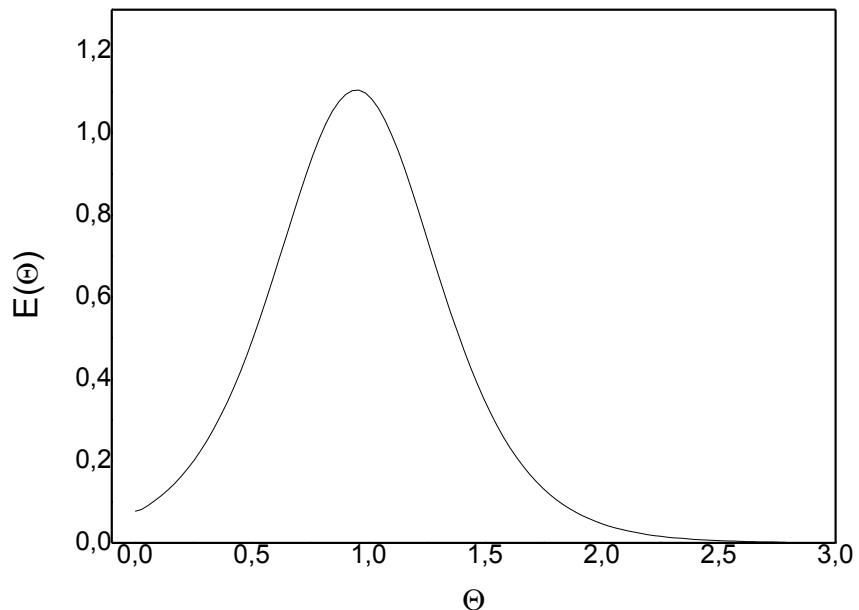


Figura 4.41 – Curva de distribuição tempo de residência $E(t)$ para os biorreatores em série

O tempo médio de residência real é calculado a partir da curva de distribuição cumulativa (Figura 4.40), considerando a área acima da curva definida por $F(t)$ em função de Θ .

As variâncias foram calculadas pelas Equações 3.6 e 3.10. A Tabela 4.9 mostra os valores encontrados para os tempos de residência (τ), variância (σ_θ^2), Peclet (Pe) e número de dispersão axial (ND).

Tabela 4.9 – Valores estimados para os parâmetros tempos médios de residência, variância, Peclet e número de dispersão axial

τ_{teo} (h)	τ (h)	Desvio %	σ_θ^2	Pe	ND
48	44,83	7,07	$1,57 \times 10^{-1}$	11,645	$8,59 \times 10^{-2}$

O desvio entre o tempo de residência teórico, calculado pela Equação 3.2, e o calculado pela DTR, foi de 7,07 %. O número de dispersão mostrou que o sistema apresenta pouco comportamento de mistura.

A vazão utilizada neste trabalho foi de 4 mL/min (0,25 L/h), o que corresponde a um tempo de detenção hidráulico (teórico) de 22 horas no primeiro biorreator e de 26,4 horas no segundo biorreator, resultando em um TDH total de 48,4 horas.

4.6 – Análise dos mecanismos e remoção de cromo

Em todos os ensaios, foi constatada a morte de micro-organismos, principalmente no início da saturação, o que pode ser atribuído à adição de concentrações crescentes de Cr (VI) ao meio, a cada cinética. A morte da biomassa pode levar a uma diminuição na remoção de Cr (VI) pelo mecanismo de biorredução e bioacumulação, já que esses processos só são realizados por células vivas. Conforme apontado por Chen e Hao (1998), alguns dos fatores que afetam a biorredução do Cr (VI) são a baixa concentração de biomassa e a presença de altas concentrações de Cr (VI) no meio, por este ser tóxico para a maioria das bactérias. A

Tabela 4.10 resume os resultados obtidos para as remoções de cromo nos três ensaios cinéticos.

Tabela 4.10 – Remoções de cromo obtidas nos ensaios cinéticos

Cinética	Tempo de Saturação (horas)		Tempo de Estabilização (horas)		Remoção global no TDH (%)		Remoção global após estabilização (%)	
	Reator 1	Reator 2	Reator 1	Reator 2	Cr (VI)	Cr T	Cr (VI)	Cr T
80	Não ocorreu	Não ocorreu	432	432	100	100	87	62
120	252 (Cr T)	Não ocorreu	252	312	70	48	37	25
150	216 (Cr T)	Não ocorreu	216	264	71	62	29	20
150 *	Não ocorreu	Não ocorreu	96	336	98	70	67	46

* após adição de células

Durante os experimentos com a cultura livre, foi observado o crescimento celular na concentração de 40 mg/L. Já na concentração de 80 mg/L, inicialmente ocorre um declínio, seguido de um leve aumento na concentração de SSV, devido à readaptação da cultura a uma concentração mais elevada. No entanto, para ambas as concentrações, a remoção de Cr (VI) foi maior que 94%. Percebe-se então que, em baixas concentrações, a cultura mista pode conseguir remover com mais facilidade o Cr (VI) através do processo de biorredução, acumulando pouco o metal, já que a mesma alcançou altas taxas de remoção por um longo período de tempo (60 dias). Além disso, a ocorrência de crescimento celular, observada nessas concentrações, sugere que o processo de biossorção e bioacumulação tenham sido menos utilizados.

Após a imobilização, o percentual de remoção de Cr (VI), na concentração de 80 mg/L, ainda permaneceu alto. As análises de SSV, nos ensaios de saturação, mostraram uma pequena diminuição da biomassa, apesar das limitações do ponto de coletas, seguido de crescimento, mais acentuado na etapa de regeneração.

Ao aumentar a concentração de Cr (VI) inicial, verificou-se a diminuição da biomassa no início de cada saturação, seguido, novamente, de crescimento celular, permanecendo a concentração de SSV, em ambos os biorreatores, na faixa de 1,5-3,0 g/L. No entanto, não foi

observado crescimento celular significativo. O Plaquemanto, por sua vez, mostrou uma diminuição de micro-organismos vivos ao decorrer dos experimentos (de 10^8 a 10^5), exceto no primeiro ensaio com 150 mg/L de Cr (VI). Dessa forma, constata-se que a cultura mista, ao se readaptar ao meio, inicialmente degrada a matéria orgânica utilizando-a para o crescimento celular, repondo assim a biota dos biorreatores. No entanto, esse crescimento é rapidamente inibido, provavelmente devido à toxicidade do meio, passando a biomassa a utilizar os nutrientes apenas para a manutenção celular.

O percentual de remoção de cromo diminuiu a cada cinética. Os principais fatores que podem levar a isso são o aumento da concentração de Cr (VI) e o processo de acumulação do metal pelos micro-organismos, diminuindo a sua capacidade de remoção. O fato de o sistema ter funcionado de forma contínua, sem reposição de células, fez com que a acumulação tenha sido mais acentuada a cada cinética. De acordo com Gadd (1990) a acumulação pode ser intra ou extracelular e dependente do metabolismo (bioacumulação), ou independente deste, estando os íons metálicos depositados (sorvidos) sobre a superfície celular de células vivas e mortas (biossorção). No entanto, como os percentuais de remoção de cromo hexavalente foram ligeiramente superiores ao de cromo total. Pode se dizer que a biorredução de Cr (VI) continuou ocorrendo, mas em menor proporção.

As Tabelas 4.11 a 4.14 mostram os resultados de abertura de células, em cada cinética, que são referentes à porcentagem de cromo intracelular retido nas amostras analisadas.

Tabela 4.11 - Porcentagem de cromo retido nas células para o experimento cinético de adição de 80 mg/L de cromo hexavalente inicial

CINÉTICA DE 80 mg/l de Cr (VI)				
Início da saturação				
	Massa úmida (g)	Massa seca (mg)	Conc. de cromo total (mg/L)	% de cromo nas células
Biorreator 1 - parte líquida	1,1991	216,44	2,75	0,102
Biorreator 2 - parte líquida	0,8171	147,49	1,98	0,107

Após a saturação

	Massa úmida (g)	Massa seca (mg)	Conc. de cromo total (mg/L)	% de cromo nas células
Biorreator 1 - parte líquida	0,1891	34,33	1,97	0,577
Biorreator 2 - parte líquida	2,085	37,64	17,40	0,462

Após a regeneração				
	Massa úmida (g)	Massa seca (mg)	Conc. de cromo total (mg/L)	% de cromo nas células
Biorreator 1 - parte líquida	0,9444	170,47	6,00	0,352
Biorreator 2 - parte líquida	2,0185	364,35	11,3	0,310

Tabela 4.12 - Porcentagem de cromo retido nas células para o experimento cinético de adição de 120 mg/L de cromo hexavalente inicial

CINÉTICA DE 120 mg/l de Cr (VI)				
Após a saturação				
	Massa úmida (g)	Massa seca (mg)	Conc. de cromo total (mg/L)	% de cromo nas células
Biorreator 1 - parte líquida	0,43	77,62	3,95	0,508
Biorreator 2 - parte líquida	0,21	37,91	2,56	0,675
Biorreator 1 - lama	3,85	694,95	51,45	0,740
Biorreator 2 – lama	3,30	595,67	41,68	0,670

Após a regeneração				
	Massa úmida (g)	Massa seca (mg)	Conc. de cromo total (mg/L)	% de cromo nas células
Biorreator 1 parte líquida	1,35	243,68	14,67	0,602
Biorreator 2 parte líquida	1,21	218,41	12,8	0,586
Biorreator 1 - lama	5,73	1034,29	58,62	0,567
Biorreator 2 – lama	2,81	507,22	48,43	0,655

Tabela 4.13 - Porcentagem de cromo retido nas células para o experimento cinético de adição de 150 mg/L de cromo hexavalente inicial

CINÉTICA DE 150 mg/L de Cr (VI)				
Após a saturação				
	Massa úmida (g)	Massa seca (mg)	Conc. de cromo total (mg/L)	% de cromo nas células
Biorreator 1 - parte líquida	0,25	45,13	2,3	0,509
Biorreator 2 - parte líquida	0,24	43,32	1,83	0,422
Biorreator 1 - lama	3,75	676,9	36,4	0,538
Biorreator 2 – lama	4,15	74,91	40,5	0,601

Após a regeneração

	Massa úmida (g)	Massa seca (mg)	Conc. de cromo total (mg/L)	% de cromo nas células
Biorreator 1 parte líquida	0,82	148,01	7,159	0,482
Biorreator 2 parte líquida	0,94	169,68	8,508	0,502
Biorreator 1 - lama	3,07	554,15	28,64	0,517
Biorreator 2 – lama	3,05	550,54	30,11	0,546

Tabela 4.14 - Porcentagem de cromo retido nas células para o experimento cinético de adição de 150 mg/L de cromo hexavalente inicial, após adição de células**CINÉTICA DE 150 mg/L de Cr (VI)
Após a saturação**

	Massa úmida (g)	Massa seca (mg)	Conc. de cromo total (mg/L)	% de cromo nas células
Biorreator 1 - parte líquida	0,792	143	2,24	1,57
Biorreator 2 - parte líquida	0,343	61,92	1,37	2,22

Após regeneração

	Massa úmida (g)	Massa seca (mg)	Conc. de cromo total (mg/L)	% de cromo nas células
Biorreator 1 parte líquida	0,531	95,85	2,06	2,15
Biorreator 2 parte líquida	0,664	119,86	1,76	1,47

Os resultados mostram uma quantidade baixa de cromo retido no interior das células, por bioacumulação, em relação à concentração de cromo no meio. A ruptura de células mostrou que a porcentagem de cromo acumulado aumentou até o final da saturação na cinética com 120 mg/L de Cr (VI), tornando-se praticamente constante a partir deste instante até o ultimo experimento. Com o decorrer do tempo, a grande quantidade de cromo depositada, ou precipitada, sobre as células passa a produzir problemas difusoriais graves no leito, impedindo que o Cr (VI) seja biossorvido, reduzindo o percentual de remoção de cromo e de COT. Assim, o cromo removido do meio sintético encontra-se dentro dos biorreatores, podendo estar em sua maior parte, biossorvido (provavelmente complexado) na membrana celular de micro-organismos, no material suporte (biofilme), ou em alguns produtos intermediários gerados no processo.

Os resultados obtidos pelas curvas de ruptura mostram que para a concentração inicial de 80 mg/L de Cr (VI) o processo de biossorção não ocorreu majoritariamente. Sendo assim, neste caso, o Cr (VI) adsorvido na membrana pode ter sido, em sua maior parte, transportado por difusão para o seio das células onde sofre o processo de biorredução a Cr (III) e, em seguida, se difunde novamente até a membrana onde é, então, dessorvido e precipita, ou no biofilme ou no interior dos biorreatores.

No entanto, o ponto de coleta, ao qual se referem essas análises se encontra na região onde a biomassa se encontra em suspensão, não caracterizando, portanto, a região do biofilme. Dessa forma, pelas informações obtidas neste trabalho, não foi possível verificar qual processo de remoção que ocorre na região do leito fixo, embora a biossorção seja o mais provável.

Por fim, ao se comparar os resultados apresentados nas Tabelas 4.11 a 4.13 com os apresentados na Tabela 4.14, observa-se que a entrada de uma nova biomassa aumentou significativamente a porcentagem de cromo retido no interior da célula. Este fato indica que houve uma alteração do metabolismo da biomassa, visando à remoção de cromo, com a finalidade de diminuir a toxicidade do meio. Outra hipótese está relacionada a fatores difusionais que podem ter facilitado o transporte de cromo para o interior das células, uma vez que essa nova biomassa estava menos acumulada.

4.7 Análise do efeito da presença de cromo na remoção de COT e DQO

As Figuras 4.42 e 4.43 apresentam a comparação entre as remoções de COT e DQO, respectivamente, obtidas no teste em branco e nos ensaios cinéticos.

Os resultados mostram que a remoção de matéria orgânica em cada biorreator, assim como a remoção global, diminuiu na medida em que se aumentou a concentração de cromo adicionada ao meio. A remoção aumentou durante as regenerações, quando comparadas às saturações na mesma concentração, sendo um indício de que a presença de cromo no meio afeta a remoção de matéria orgânica.

O aumento do COT e DQO nas saídas dos biorreatores, durante as horas iniciais dos ensaios de saturação, em todas as concentrações estudadas, indica ocorrência de morte e lise celular, provavelmente devido à alta concentração de cromo no meio, uma vez que nas regenerações este aumento não foi verificado. As análises de SSV e o Plaqueamento também atestam esse fato, mostrando que no início de cada ensaio a cultura mista passou por um processo de readaptação à nova concentração de cromo inicial. Não foi verificado crescimento

celular significativo durante os ensaios de saturação, o que indica que a atividade celular esteve voltada para a remoção de cromo e não para o crescimento dos micro-organismos.

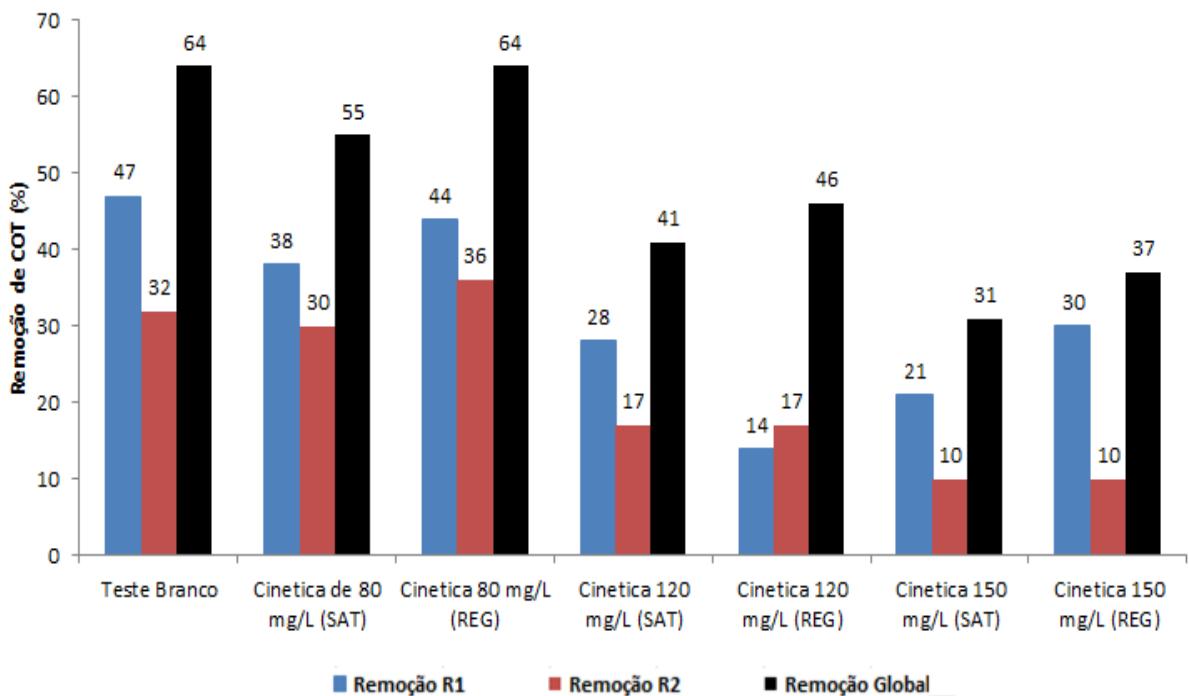


Figura 4.42 - Comparação entre as remoções de COT obtidas.

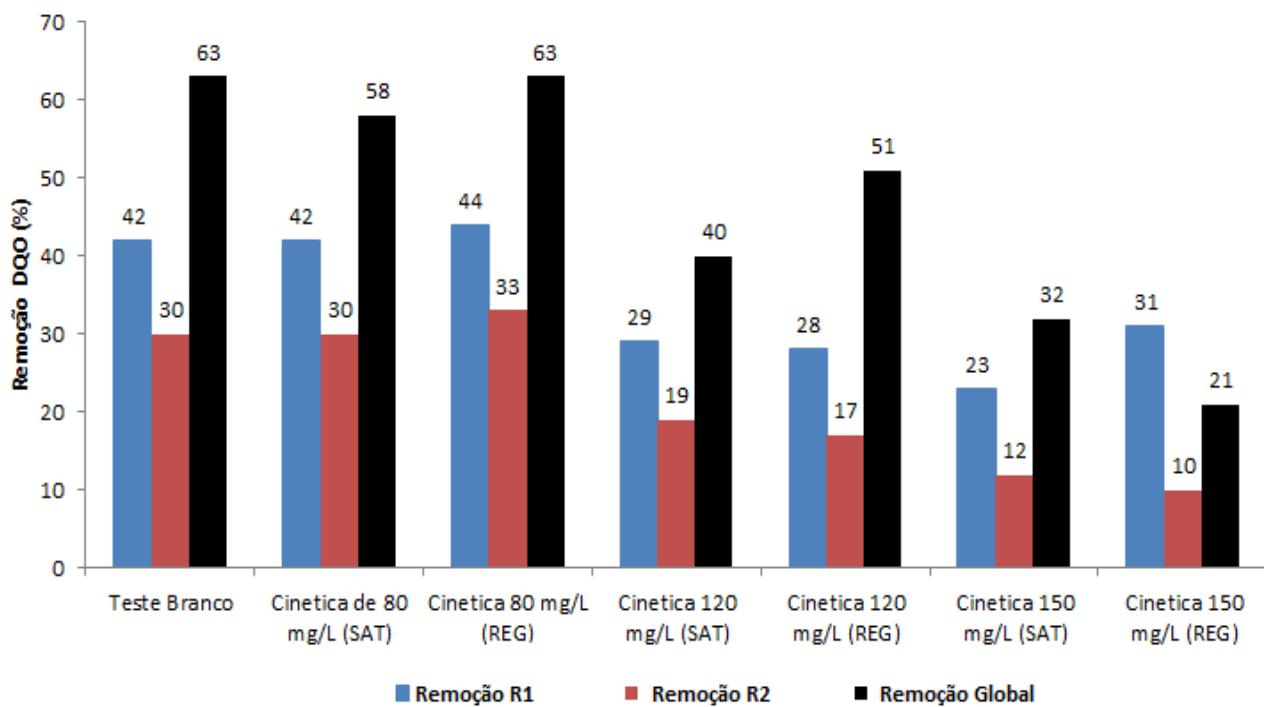


Figura 4.43 - Comparação entre as remoções de DQO obtida.

A eficiência de remoção global de matéria orgânica alcançada no teste em branco foi pouco superior à obtida na saturação e igual à obtida na regeneração, no primeiro ensaio cinético (80 mg/L). Tais resultados mostram que, até esse ensaio, a acumulação do metal não afetou de forma relevante a remoção. No entanto, com o decorrer do experimento, a acumulação do metal foi se tornando cada vez maior, refletindo diretamente na remoção de COT de forma a reduzi-la, principalmente após a cinética com 120 mg/L de Cr (VI). A acumulação faz com que os micro-organismos não consigam promover a quebra das ligações dos compostos presentes no meio, podendo o restante destas moléculas permanecerem intactas, resultando em pequenas variações do COT e da DQO.

A eficiência de remoção global de matéria orgânica alcançada no teste em branco foi pouco superior à obtida na saturação e igual à obtida na regeneração, no primeiro ensaio cinético (80 mg/L). Tais resultados mostram que, até esse ensaio, a acumulação do metal não afetou de forma relevante a remoção. No entanto, com o decorrer do experimento, a acumulação, que se deu principalmente através dos processos de biossorção (na forma de depósitos na superfície celular), conforme consta no item 4.5, foi se tornando cada vez maior, refletindo diretamente na remoção da matéria orgânica, de forma a reduzi-la. A acumulação faz com que os micro-organismos não consigam promover a quebra das ligações dos compostos presentes no meio, podendo o restante destas moléculas permanecer intactas, resultando em pequenas variações do COT e da DQO.

Um fato a se considerar, em relação aos baixos percentuais de remoção de matéria orgânica obtidos, é que a biomassa teve que passar por processos de readaptação a cada cinética estudada, em virtude do aumento da concentração inicial de Cr (VI). A utilização de biomassa de outro reator também pode ter influenciado nesse aspecto, uma vez que a mesma já fora exposta a ambientes contendo altas concentrações de cromo podendo, desse modo, já estar saturada.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Os resultados obtidos permitiram a obtenção das seguintes conclusões:

- Os micro-organismos apresentaram crescimento significativo na concentração de 40 mg/L de Cr (VI) no meio. No entanto, ao aumentar a concentração de Cr (VI), foi verificado um decaimento na concentração celular, seguido de aumento após algum tempo de experimento, constatando a adaptação dos micro-organismos à concentração de 80 mg/L de Cr (VI).
- Até a concentração de 80 mg/L de Cr (VI) no meio, a cultura mista, cultivada livre, mostrou percentuais de remoção acima de 91%, em 60 dias de experimento;
- O mecanismo de biorredução de Cr (VI) a forma trivalente foi significativo na remoção, durante os estudos de aclimatação.
- Após a imobilização, foi constatada, novamente, a morte de micro-organismos no início de cada ensaio de saturação seguido de crescimento celular, evidenciando o processo de readaptação da biomassa a cada concentração estudada.
- O biorreator sem aeração operou em condições anóxicas e o segundo biorreator operou nas condições aeróbias.
- O estudo hidrodinâmico (DTR) mostrou, através do cálculo do número de dispersão axial (ND), que o sistema apresenta pouco comportamento de mistura.
- O percentual de remoção de Cr (VI) e Cr Total diminui com o aumento de sua concentração adicionada ao meio.
- Na concentração de 80 mg/L, a remoção foi de aproximadamente 100%, no TDH adotado, tanto para o Cr (VI) quanto para o Cr total. Em 96 horas, o equivalente a dois TDH, o percentual de remoção global permaneceu praticamente o mesmo, mostrando que a concentração de Cr (VI) e Cr Total, na saída do sistema, foi menor que 1 mg/L, até esse instante.
- Após adição de nova biomassa, os biorreatores não saturaram em 600 horas. Esses resultados mostraram que a reposição de biomassa melhora a remoção de cromo. Porém, quanto à remoção de COT, nenhuma melhoria foi obtida.

- Na regeneração, verificou-se, em todos os ensaios realizados, que a concentração de cromo na saída dos biorreatores se tornou praticamente nula em no máximo 72 horas de operação.
- As condições dos biorreatores, em relação à biomassa, foram bem próximas, o que foi favorável para o estudo do processo.
- Não foi verificado crescimento celular significativo durante os ensaios de saturação, o que indica que a atividade celular esteve voltada para a remoção de cromo e não para o crescimento celular.
- O aumento dos valores de COT e DQO nas saídas dos biorreatores no início da saturação, em todos os ensaios cinéticos, foi, provavelmente, devido à morte e lise celular.
- A maior eficiência de remoção de matéria orgânica verificada na regeneração é um indício de que a presença de cromo no meio afeta a remoção da matéria orgânica e o crescimento celular.
- A abertura de células mostrou uma quantidade baixa de cromo retido no interior das mesmas (em relação à concentração do meio), por bioacumulação, indicando que a maior parte do cromo encontra-se dentro dos biorreatores, podendo estar biossorvido (provavelmente complexado) na membrana celular e no material suporte (biofilme), assim como em alguns produtos intermediários gerados no processo.
- Acredita-se que o processo de biossorção tenha sido o mecanismo de remoção preponderante durante o processo em geral. No entanto, não foi possível definir, com certeza, o processo de remoção dominante na região do leito fixo, embora a biossorção seja o mais provável.
- Com o decorrer dos experimentos, a acumulação de cromo, que se deu principalmente pelo processo de biossorção (na forma de depósitos na superfície celular) foi se tornando cada vez maior, refletindo diretamente na remoção da matéria orgânica, de forma a reduzi-la.

Algumas sugestões de trabalhos futuros são apresentadas a seguir.

- Determinar as curvas cinéticas de retenção, com os dados já obtidos. A curva de retenção fornece informações, neste caso, sobre a quantidade de cromo removida por grama de biomassa.
- Avaliar os mecanismos de remoção de cromo através de Fundamentos de Biotecnologia Molecular, através de técnicas como a Microscopia Eletrônica de Transmissão e Varredura (TEM) ou a Difração de Raios-X (DRX), para se entender os mecanismos de biorremoção de metais a nível molecular.
- Avaliar o número de vezes que é possível utilizar o mesmo inóculo.
- Propor alternativas para o manuseio e disposição final do lodo resultante e para a remoção do metal da biomassa saturada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALTUNDOGAN, H. S., BAHAR, N., MUJDE, B., TUMEN, F. J. The use of sulphuric acid-carbonization products of sugar beet pulp in Cr(VI) removal. Journal of Hazardous Materials, 144 (1-2), 255-264, 2007.
- AMORIM, W. B. Estudo do processo de dessorção de cromo hexavalente presente em algas marinhas provenientes do processo de biossorção. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 102 pag, 2000.
- AMOOZEGAR, M. A., GHASEMI, A., RAZAVI, M. R. E NADDAF, S. Evaluation of hexavalent chromium reduction by chromate-resistant moderately halophile *Nesterenkonia sp.* strain MF2. Process Biochemistry 42, p. 1475–1479, 2007.
- ANDERSON, R. A. Chromium as an essential nutrient for humans. Regul. Toxicol. Pharmacol. 26 (1), S35–S41, 1997.
- ANDREOTTOLA, G.; FOLADORI, P.; NARDELLI. Treatment of winery wastewater in a full-scale fixed bed biofilm reactor. Water Science and Technology, v.51, n. 1, p. 71-79, 2005.
- AOYAMA, M. Biosorption of chromium (VI) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*. Bioresour.Technol. 89, 317, 2003.
- APHA, Standard Methods for the examination of water & wastewater, 3500-Cr B. Colorimetric Method. Washington, D.C, p.3-66, 2005.
- AQUINO, S, F. Formation of soluble microbial products (SMP) in anaerobic reactors during stress condition. Tese de doutorado, Imperial College of Science Technology and Medicine, Londres, 134 pag, 2004.
- ARFSTEN, D, P; AYLWARD, L,L; KARCH, N,J; Imunotoxicology of environmental and occupational metals. London: Taylor & Francis, p. 63-92, 1998.
- ATKINSON, B. Immobilised biomass - a basis for process development in wastewater treatment – In “Biological fluidised bed treatment of water and wastewater”. Eds. Cooper e Atkinson, Ellis Horwood Limited Pub., Grã-Bretanha - Capítulo 1, p. 22-34, 1981.
- AWWA. Water Quality and Treatment. Fourth Edition. McGraw-Hill, Inc., New York, 1990.
- BANSAL, M., SINGH, D.,GARG, V, K. A comparative study for the removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agriculture waste carbons. J. Hazard Mater, p. 83-92, 2009.
- BARCELOUX, D.G. Chromium. J. Toxicol, 37:173, 1999.
- BARAL, A., ENGELKEN, R, D. Chromium-based regulations and greening in metal finishing industries in the USA, Environ. Sci. Policy 5 (2) 121–133, 2002.

BARAL, S.S., DAS, N., ROY CHAUDHURY, G., DAS, S, N. J. A preliminary study on the adsorptive removal of Cr(V) using seaweed, *Hydrilla verticillata*. Hazard. Mater. 171 (2009) 358.

BERGAMASCO, R. O uso de partículas poliméricas para adesão microbiana em tratamento biológico de resíduos. Tese de doutorado – Unicamp, Campinas, 125 pag, 1996.

BENNETI, D, A., AQUINO, S, F. Aplicação de princípios de bioenergética no cálculo da estequiometria de reações biológicas em processos de tratamento de águas residuárias. Eng. Sanitaria Ambiental, v.15 n.3, 2010.

BEVERIDGE, T., ARNTFIELD, S., KO, S., & CHUNG, J. K. L. Firmness of heat induced albumen coagulum. Poultry Science, 59, p.1229-1236, 1980.

BHOWAL, A; M; PANDA, S; DATTA, S. Removal of Hexavalent Chromium by Biosorption Process in Rotating Packed Bed. Environ. Sci. Technol, 2011.

BISHOP, P. Biofilm structure and kinetics. Water Science and Technology, 36,p. 287-294, 1997.

BITTON, G. Wastewater Microbiology. 1 ed. John Wiley & Sons, Inc, 1999.

BRAILE, P.M e CAVALCANTI, J.E.W.A. Manual de tratamento de águas residuárias. CETESB, 1993.

BREZONIK, P.L; KING S.O; MACH, C.E. The Influence of Water Chemistry on Trace Metal Bioavailability and Toxicity to Aquatic Organisms. In: newman, m.c.; mcintosh, a. w. (ed.) Metal Ecotoxicology Concepts and Applications., Lewis Publishers, Michigan, 1991.

BORTOLOTTO, A.F.N. Estratégias operacionais para nitrificação de esgoto urbano em reator de leito fluidizado em batelada. Dissertação de mestrado, Curso de pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 126 pag, 2004.

CAMPOS, J, C. Processos combinados aplicados ao tratamento de água de produção de petróleo. Dissertação de mestrado Faculdade de Engenharia Química – COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 97 pag, 2000.

CAMPOS J.R., DIAS, H.G. Potencialidade do filtro anaeróbio. Revisa DAE, vol 49, n°154, 1989.

CARVALHO, B. A. Glossário de Saneamento e Ecologia. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. 1981.

CAVALCANTI, J, E, W, A. Manual de tratamento de efluentes, 2 ed. São Paulo: Engenho editora, 2012.

CHEN, J.M; HAO, O.J.; Microbial chromium (VI) reduction. Ver. Environ. Sci., vol 28, n.3, p. 219-251, 1998.

CHEN, Y., GU, G. Preliminary studies on continuos chromium (VI) biological removal from wastewater by anaerobic-aerobic activated sludge process. Bioresource Tecnology 96, p. 1713-1721, 2005.

CHERNICHARO, C.A.L. Reatores anaeróbios. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG, Belo Horizonte, 246 pag, 2007.

CHERNICHARO, C.A.L., HAANDEL, A.C., FORESTI, E., CYBIS, L.F. Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios. Belo Horizonte, Projeto PROSAB, 544 pag, 2000.

CHEUNG, K.H., LAI, H.Y., GU, J.-D. Membrane-associated hexavalent chromium reductase of *Bacillus megaterium* TKW3 with induced expression. Journal of Microbiology and Biotechnology 16, p.855–862. 2008.

CHEUNG, K.H., GU JI-DONG. Mechanism of hexavalent chromium detoxification by microorganisms and bioremediation application potential: A review. International Biodeterioration e Biodegradation 59, 2007.

CHIFFOLEAU J, F. Le chrome en milieu marin. Paris, IFREMER, Repères Océan N° 8, 49 pag, 1994.

CHIRWA, E.M.N., WANG, Y. Hexavalent chromium reduction by *Bacillus sp.* in a packed bed bioreactor. Environ. Sci. Technol. 31, p.1446–1451, 1997.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB): Curtumes. Secretaria do meio ambiente, São Paulo, 2009. In: <http://www.cetesb.sp.gov.br>, acessado em 04/05/2013.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 20. 18/06/1986.

CONAMA, Resolução Nº 357/2005, Ministério do meio ambiente, capítulo 4, artigo 34, & 5. In: www.mma.gov.br/conama, acessado em 15/05/2013.

COSTA, A.C.A., GONGALVES, M.M.M., MESQUITA, L, M, S. Tratamento de efluentes para remoção de metais pesados utilizando uma resina biológica. Metalurgia e Materiais, vol 51, n 446, p.872-877, 1995.

COSSICH, E. S., ROCHA, E. R. L., MARCATO, V. J. Biosorção de cromo por biomassa de *saccharomyces cerevisiae*. VI Congresso brasileiro de engenharia química em iniciação científica, 2005.

COSSICH, E. S. Biosorção de cromo (III) pela biomassa da alga marinha *Sargassum sp.* Tese de Doutorado, Universidade de Campinas, Campinas, SP, 102 pag, 2000.

COTTON, F.A E WILKINSON, G. Advanced Inorganic Chemistry, A comprehensive text. 5º edição, John Wiley and Sons, New York, 1999.

DALCIN, M, G. Redução de cromo hexavalente em filtro biológico de fluxo continuo. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia ,Uberlândia, MG, 98 pag, 2009.

DALCIN, M. G., PIRETE, M. M., LEMOS, D. A., RIBEIRO, E. J., CARDOSO, V. L., DE RESENDE, M. M. Evaluation of hexavalent chromium removal in a continuous biological filter with the use of central composite design (CCD). Journal of Environmental Management, v. 92, p. 1165-1173, 2011.

DAS, S. K., KEDARI, C. Z., SHINDE, S. S., GHOSH, S., JAMBUNATHAN, U. Performance of immobilized *Saccharomyces cerevisiae* in the removal of long lived radionuclides from aqueous nitrate solutions. J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry, v. 253, n.2, p. 235-240, 2002.

DERMOU, E., VELISSARIOU, A., XENOS, D. VAYENAS, D.V. Biological chromium (VI) reduction using a trickling filter. Journal of Hazardous Materials B126, p.78–85, 2005.

DERMOU, E., VELISSARIOU, A., XENOS, D., VAYENAS, D.V. Biological removal of hexavalent chromium in trickling filters operating with different filter media types. Desalination 211, p.156–163, 2007.

DHAL E. S. Reduction of hexavalent chromium by *Bacillus* sp. isolated from chromite mine soils and characterization of reduced product. J Chem Technol Biotechnology; 85, p. 1471–1479, 2010.

DIRILGEN, N. Accumulation of Heavy Metals in Freshwater Organisms: Assessment of Toxic Interactions. Turkish Journal of Chemistry, 25, p.173 – 179, 2001.

DUARTE, S, G, L., MILAGRES, J, L., MIRANDA, L, D, L., BELLATO, C, R., MARQUES NETO, J.O. Adsorção e dessorção de cromo (VI) de efluentes de processos de galvanoplastia por esferas de quitosana-Fe (III)-reticulada em sistemas de batelada e em coluna de leito fixo. 52º Congresso Brasileiro de Química, Recife, 2012.

ECCLES, H. Removal of heavy metals from effluent streams – Why select a biological process. International Biodeterioration & Biodegradation. 35, p.5-16, 1995.

ELANGOVAN, R., PHILIP, L., CHANDRARAL, K. Hexavalent Chromium Reduction by Free and Immobilized Cell-free Extract of *Arthrobacter rhombi-RE*. Biochem Biotechnol, 2008.

ELDER, J, F. Metal Biogeochemistry in Surface-Water Systems - A Review of Principles and Concepts. U.S. Geological Survey Circular 1013, 1988.

EIKELBOOM, D, H. Process control of activated sludge plant by microscopic investigation. Manual, Asis/IWA, Londres, Reino Unido, 156 pag, 2000.

EPA. Process Design Manual for Nitrogen Control. EPA/625/1-77/007 (NTIS PB-2591), Washington, DC,U.S, 1993.

FENG, N.; GUO, X.; LIANG, S. Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel. Journal of Hazardous Materials, Amsterdam, v. 164, p. 1286–1292, 2009.

FOGLER, H, S. Elements of Chemical Reaction Engineering. 3rd ed, Prentice Hall, 1999.

FORESTI, E. Desenvolvimento de reatores anaeróbios para tratamento de águas residuárias. in: Seminário Internacional. Desenvolvimento de reatores anaeróbios. Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, SP, 1999.

FROMENT G.F., BISCHOF, K.B. Chemical Reactor Analysis and Design. 1st Ed., John Wiley & Sons, New York, 1979.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE (FEAM). Histórico da situação ambiental dos curtumes no Estado de Minas Gerais. Comunicado apresentado no 1º Seminário sobre controle ambiental de pequenos e médios curtumes em Minas Gerais. Belo Horizonte, projeto DESA/GTZ, 1995.

GADD, G.M. Fungi and Yeast for Metal Accumulation in Microbial Mineral Recovery. Environmental Biotechnology, H.L. Lehrlich, C.L. Bierley, Eds., McGraw Hill, p. 249-275, 1990.

GADD, G. M. Heavy metal accumulation by bacteria and other microorganisms. Experientia 46, p. 834-840, 1992.

GARNHAM, G. W., GREEN, M. Chromate (VI) uptake by and interactions with cyanobacteria. Journal of Industrial Microbiology, v.14, p.247-251, 1995.

GEBARA, F. Activated sludge biofilm wastewater treatment system. Water Research, v. 33; nº1, p. 230-238, 1999.

GEANKOPLIS, C. J. Transport Processes and Unit Operations. Ed Allyn and Bacon, London, 1993.

GRADY, C, P. L. Biodegradation: its measurement and microbiological basis. Biotech. Bioeng., v. 27, p. 660-674, 1985.

GONÇALVES, R. F., CHERNICHARO, C. A. L., ANDRADE NETTO, C. O., SOBRINHO, P. A., KATO, M. T., COSTA, R. H. R., AISSE, M. M., e ZAIAT, M. Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios. Cap.4 - Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios por reatores com biofilmes. PROSAB 2, p.171-278, 2001.

GUAN, L., PETERSEN, J. N., JOHNSTONE, D. L., YONGE, D. R., BROUNS, T. M. Equilibrium sorption of Cr⁶⁺ by a consortia of denitrifying bacteria. Biotechnology Letters, v.15, n.7, p.727-732, 1993.

GUPTA, V, K; RASTOGI, A. J. Biosorption of hexavalent chromium by raw and acid-treated green alga *Oedogonium hatei* from aqueous solutions. Journal of Hazardous Materials, 163 (1), p. 396-402, 2009.

HAYASHI, A. M. Remoção de cromo hexavalente através de processos de biossorção em algas marinhas. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, SP, 209 pag, 2001.

HASAN, S. S., SINGH, K. K., PRAKASH, O., TALAT, M., HO, Y. S. Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using agricultural waste 'maize bran'. Journal of Hazardous Materials, 152 (1), p.356-365, 2008.

HEM, L. J., RUSTEN, B., ØDEGAARD, H. Nitrification in a moving bed biofilm reactor. Water Research, v, 28, 6, p. 1425-1433, 1994.

HILLERT, M. ICME (INTERNATIONAL COUNCIL ON METALS AND THE ENVIRONMENT). Newsletter, Vol. 5, No. 4. Ottawa, Canada. 1997. In: http://www.icmm.com/industry_questdetail.php?rcd=4, acessado em 16/05/2013.

HIEMENZ, P. Principles of Colloid and Surface Chemistry. Book, 1986.

HONG, H; JIANG, W.T.; ZHANG, X; TIE, L; LI, Z. Removal of azobenzene from water by kaolinite. Journal of Hazardous Materials, 170 (2-3), p.1064-1069, 2008.

HU, M, Z, C., NORMAN, J, M., FAISON, B, D., REEVES, M, E. Biosorption of uranium by Pseudomonas aeruginosa strain CSU: characterization and comparison studies. Biotechnol. Bioeng. 51, p.237–247, 1996.

HUNTER, M., STEPHENSON, T., KIRK, P., PERRY, R. Effects of salinity gradients and heterotrophic microbial activity on biodegradation of nitrilotriacetic acid in laboratory simulation. Applied and environmental microbiology, n°5, 1986.

JENKINS, D., RICHARD, M. G., DAIGGER, G. T. Manual on the Causes and Control of Activated Sludge Bulking and Foaming. New York: Lewis Publishers, 1993.

JORDÃO, E, P., PESSOA, C, A. Tratamento de Esgotos Domésticos. 3^a ed. ABESRJ, 682 pag, 1995.

JUNIOR, S, S, H. Especiação de cromo usando método espectrofotométrico e análise multicomponente. XXII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Ouro Preto, MG, 2007.

KARNITZ, J, O., GURGEL, L, V, A., DE FREITAS, R, P., GIL, L, F. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb (II) from aqueous single metal solutions by mercerized cellulose and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with EDTA dianhydride (EDTAD). Carbohydrate Polymers, Barking, v. 77, p. 643–650, 2009.

KARTHIKEYAN, T., RAJGOPAL, S., MIRANDA, L, R. Chromium (VI) adsorption from aqueous solution by Hevea brasiliensis sawdust activated carbon. Journal of hazardous materials, 124, p. 192-199, 2005.

KRATOCHVIL, D., VOLESKY, B. Advances in the biosorption of heavy metals. Tibtech 16, p. 291-300, 1998.

KATAOKA, A, P, A, G. Biodegradação de resíduo oleoso de refinaria de petróleo por microorganismos isolados de “landfarming”. Tese de Doutorado, Instituto de Biociências, Unesp, Rio Claro, SP, 131 pag, 2001.

- KOTA'S, J., STASICKA, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of speciation. Envir. Pollut, p. 107-263, 2000.
- LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar, Band 24(4), p.1-39, 1898.
- LAZAROVA, V., MANEM, J. Advances in Biofilm Aerobic Reactors Ensuring Effective Biofilm Activity Control. Water Sci. Tech., v. 29, n^o 10-11, p. 319-327, 1994.
- LELES, D, M, A. Uso de Biofiltros para remoção de cromo (VI). Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 102 pag, 2010.
- LELES, D, M, A., LEMOS, D, A., PIRETE, M, M., RESENDE, M, M., CARDOSO, V, L. Adaptação de culturas bacterianas resistentes ao cromo hexavalente e caracterização hidrodinâmica dos biofiltros. XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Foz do Iguaçu, PR, 2011.
- LEVENSPIEL O. Engenharia das reações químicas. Blücher E. (ed), v. 2, p. 207-481, 1974.
- LIBANIO, P, A, C. Avaliação da eficiência e aplicabilidade de um sistema integrado de tratamento de resíduos sólidos urbanos e de chorume. Dissertação de Mestrado em Saneamento Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 156 pag, 2002.
- LIU, Y., SUN, X., LI, B. Adsorption of Hg²⁺ and Cd²⁺ by ethylenediamine modified peanut shells. Carbohydrate Polymers, Barking, v. 81, p. 335-339, 2010.
- MADIGAN, M, T., MARTINKO, J, M., PARKER, J. Microbiologia de Brock, São Paulo: Prentice Hall, 2004.
- MACHADO, C, R, A. Avaliação de Processo de Lodos Ativados combinado com Carvão Ativado em Pó no Tratamento de Efluente de Refinaria de Petróleo. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 112 pag, 2010.
- MATOS, W, L. Estudo de procedimentos analíticos para determinação de Cr (III) e Cr (VI) em amostras sólidas. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 114 pag, 2006.
- METCALF, EDDY. Wastewater Engineering: treatment, disposal and reuse. New York: McGraw-Hill, 1334 pag, 2003.
- MESQUITA, L, M, S Cadmium biosorption by two different strains of *Micrococcus luteus*. Master's Degree dissertation. Federal University of Rio de Janeiro, Brazil, p. 103 (in Portuguese), 103 pag, 1993.
- MIMURA, A. M. S., VIEIRA, T. V. A., MARTELLI, P, B., GORGULHO, H, F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu²⁺, Al³⁺, Ni²⁺, Zn²⁺. Química Nova, São Paulo, v. 33, n. 6, p. 1279-1284, 2010.

MOHANA, M., PITTMAN, JR.. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. Journal of Hazardous Materials, 137, p.762–811, 2006.

MOLISANI, M.M. Heavy Metals in Sediments of the Lower Paraíba do Sul. River and Estuary, RJ, Brazil. Environ. Contam. Toxicol. Springer-Verlag New York, p.682-690, 1999.

MONTEIRO, M, I, C., FRAGA, I, C, S., Y, DE OLIVEIRA, A, V., N, M, M., RIBEIRO, S, H. Determination of total chromium traces in tannery effluents by electrothermal atomic absorption spectrometry, flame atomic absorption spectrometry and UV-visible spectrophotometric methods. Talanta 58, p.629-633, 2002.

MORTIMER, M, R. Pesticide and trace metal concentrations in Queensland Estuarine Crabs. Marine Pollution Bulletin 41, p.7-12, 2000.

MOTA, S. Preservação e conservação de recursos hídricos. 2ºed, ABES: Rio de Janeiro, 1995.

MOURA, A, A, de O. Influência de campo eletromagnético aplicado no biotratamento de efluente com cromo hexavalente. Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Uberlândia, MG, 87 pag, 2012.

MÜLLER, N. Implementing biofilm carriers into activated sludge process - 15 years of experience. Water Science and Technology, 37, p. 167-174, 1998.

MURPHY, V; HUGHES, H; MCLOUGHLIN, P. Comparative study of chromium biosorption by red, green and brown seaweed biomass. Chemosphere 70, 2008.

NETO, L, G, L. Tratamento de esgoto urbano em reator híbrido operado em bateladas sequenciais (RHBS) submetido a variações de cargas. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 115 pag, 2009.

NRIAGU, J, O., NIEBOER, E. Chromium in the Natural and Human Environments. John Wiley & Sons, New York, 571 pag, 1988.

OCHOA, J, C., COLPRIM, J., PALACIOS, B., PAUL, E., CHATELLIER, P. Active heterotrophic and autotrophic biomass distribution between fixed and suspended systems in a hybrid biological reactor. Water Science and Technology vol 46 n° 1-2, 2002.

OODEGARD, H., RUSTEN, B., WESTRUM, T. A new moving bed biofilm reactor – applications and results. Anais 2nd International Conf. Specialized on Biofilm Reactors, Paris, France, p. 221-229, 1994.

OODEGAARD, H. Innovations in wastewater treatment: the moving bed biofilm process. Water Science and Technology, v. 53, n°9, p.17-33, 2000.

PANDI, M., SHASHIREKHA, V., SWAMY, M., Bioabsorption of chromium from retan chrome liquor by cyanobacteria. Centre for Advanced Studies in Botany, University of Madras, Guindy Campus, Chennai-600 025, India, 2007.

PANDEY, B. D., DHAL, B., THATOI, H., DAS, N. Reduction of hexavalent chromium by Bacillus sp. isolated from chromite mine soils and characterization of reduced product. J Chem Technol Biotechnol, 2010.

PASTORELLI, G., ANDREOTTOLA, G., CANZIANI, R., FRAJA FRANGIPANE, E., PASCALIS, F., GURRIERI, G., ROZZI, A. Pilot-plant experiments with moving-bed biofilm reactors. Water Science and Technology, 36, 1, p. 43-50, 1997.

PARK, K.J.; BIN, A.; BROD, F.P.R. Obtenção das isotermas de sorção e modelagem matemática para a pêra bartlett (*Pyrus sp.*) com e sem desidratação osmótica. Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, v.21, n.1, p. 73-77, 2001.

PAUL, R., ABEL, S., WASSMANN, P., BECK, A., HEERKLOTZ, H. Activation of the diguanylate cyclase PleD by phosphorylation-mediated dimerization. J Biol Chem 282, 2007.

PRABHAKARAN, S, K; VIJAYARAGHAVAN, K; BALASUBRAMANIAN, R. Adsorption of Cu (II), Cd (II) and Ni (II) ions from aqueous solution by unmodified *Strychnos potatorum* seeds. European Journal of Environmental and Civil Engineering, 2009.

PECORA, V. Implantação de uma unidade demonstrativa de geração de energia elétrica a partir do biogás de tratamento do esgoto residencial da USP – estudo de caso. Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 97 pag, 2006.

POTGUIETER, S, S., PANICHEV, N., POTGUIETER, J, H., PANICHEVA, S. Determination of hexavalent chromium in South African cements with electro thermal atomic absorption spectrometry. Cem. Concr. Res., 33:1589, 2003.

RITTMANN, B, E., McCARTY, P, L. Environmental biotechnology: principles and applications. New York: McGraw-Hill, 2001.

RINGLACE BIOMEDIA. Disponível em <http://www.ringlace.com>, acessado em 03/05/2013.

RIZZO, A, C, L., LEITE, S, G. Produção de sulfeto em reator do tipo UASB e sua potencial aplicação na remoção de metais pesados de efluentes. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004.

ROCHA, C, M. Tratamento de Efluente Sanitário gerado em shopping center por biorreator a membrana. Dissertação de Mestrado. Programa de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 102 pag, 2006.

RODGERS, M., LAMBE, A., XIAO, L. Carbon and nitrogen removal using a novel horizontal flow biofilm system. Process Biochemistry, v.41, n°11, p.2270-2275, 2006.

RUSTEN, B., EIKEBROKK, B., ULGENES, Y. Design and Operations of the Kaldnes Moving Bed Biofilm Reactors. Aquacultural Engineering, v. 34, n. 3, p. 322-331, 2006.

SAHA, B., ORVIG, C. Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents. Coordination Chemistry Reviews 254, 2010.

SANCHO, M, F., RAO, M, A. Residence time distribution in a holding tube. Journal of Food Engineering, v. 15, p. 1-19, 1992.

SANT'ANNA JR., G. L. Tratamento Biológico de Efluentes: Fundamentos e aplicações. 1 ed. Rio de Janeiro, Editora Interciência, 2010.

SANTOS, E, G., ALSINA, O, L. S., SILVA, F, L, H. Estudo da adsorção de contaminantes orgânicos provenientes da água de extração do petróleo, utilizando biomassas como adsorvente. Anais do IV Encontro Brasileiro de Adsorção - EBA, Rio de Janeiro, RJ, p. 198-205, 2003.

SANTOS, A, S, P. Avaliação de desempenho de um filtro biológico percolador em diferentes meios suporte plásticos. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 91 pag, 2005.

SAUCEDO-RIVALCOBA, V., MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ A, L., MARTÍNEZ-BARRERA G., VELASCO-SANTOS, C., RIVERA-ARMENTA J, L. Removal of Hexavalent Chromium from Water by Polyurethane-Keratin Hybrid Membranes. Water Air Soil Pollut, 2011.

SEILER, H.G., SIEGEL, H. Handbook on toxic of inorganic compounds. Marcel Dekker, Inc, p.1069, 1988.

SHEN, H., WANG, Y. Hexavalent chromium removal in two-stage bioreactor system. Journal of environmental engineering. 121 (11) p.798–804, 1995.

SILVA, C.S. Ecotoxicologia do cromo e seus compostos. Série Cadernos de Referência Ambiental, v.5, Salvador, 2001.

SOBRINHO, P, A., DA COSTA, A, J, M, P., SERRA, I, L, S. Adaptação de lodos ativados convencionais para tratamento de efluentes líquidos com elevadas concentrações de fenol e nitrogênio amoniacal. 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2001.

SOUZA, R, S., CARVALHO, S, M, L., GARCIA JÚNIOR, M, R, L, SENA, R, S, F. Adsorção de cromo (VI) por carvão ativado granular de soluções diluídas utilizando um sistema batelada sob pH controlado. Acta Amazonia, vol. 39 (3), 2009.

SRINATH, T., VERMA, T., RAMTEKE, P, W., GARG, S.K. Chromium (VI) bios sorption and bioaccumulation by chromate resistant bacteria. Chemosphere 48, p.427–435, 2002.

SRIVASTAVA, S., THAKUR, I. S. Biosorption potency of *Aspergillus niger* for removal of chromium (VI). Current Microbiology, v.53, p. 232-237, 2002.

STERN, R, M. Chromium compounds production and occupational exposure. Glostrup: The Danish Welding Institute, 1982.

SUN, P., LIU, Z., LIU, W. Chemically Modified Chicken Feather as Sorbent for Removing Toxic Chromium (VI). Ions Ind. Eng. Chem. Res. 48, 2009..

SUZUKI, T., MIYATA, N., HORISTU, H., KAWAI, K., TAKAMIZAWA, K., TAI, Y., OKAZAKI, M. NAD(P)H-dependent chromium (VI) reductase of *Pseudomonas ambigua* G-1: a Cr (V) intermediate is formed during the reduction of Cr (VI) to Cr (III). Journal of Bacteriology 174, p.5340-5345, 1992.

SUHASINI, I, P., SRIRAN, G., AZOLECKAR, S, R., SURESHKUMAR, G, K., Biosorptive removal and recovery cobalt from aqueous systems. Process Biochem, v. 34, p. 249-247, 1999.

TAVARES, F, V, F. Remoção de surfactantes aniônicos em filtros biológicos percoladores com diferentes meios suportes aplicados ao pós tratamento de efluentes de reatores UASB. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 112 pag, 2008.

THORNTON, I. Metals in the Global Environment: Facts and Misconceptions. International Council on Metals and the Environment. Ottawa, Canada, 1995.

U.S.EPA. Disponível em: URL: www.toxnet.nlm.nih.gov, World Health Organization. Environment Health Criteria. 2002.

VOLESKY B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. Hydrometallurgy; 59: p. 203-216, 1995.

VOLESKY, B; YNAG, J. Cadmium biosorption rate in protonated *Sargassum* biomass. Environmental Science & Technology, 1998.

VON SPERLING, M. Lodos ativados. 2a ed. ampliada. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA), Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), vol. 4, 2002.

VIEIRA, P. A., VIEIRA, R. B., DE FRANÇA, F. P., CARDOSO, V. L. Biodegradation of effluent contaminated with diesel fuel and gasoline. Journal Hazard. Mat. V. 140, p. 52-59, 2007.

XIAO, H, E., CHEN, M. Chromium Stability, Heavy Metal Valence, Microbial Oxidation and Reduction. Microbial Remediation, Preservation Conditions. Advanced Materials Research, p. 610-613, 2012.

WANG, Y., SHEN, H. Modeling Cr (VI) reduction by pure bacterial cultures. Water Res. 31 (4), p. 727–732, 1997.

WANG, J., CHEN, C. Biosorbents for heavy metals removal and their future. Biotechnol. Adv. 27, 195 pag, 2009.

WANG, Y., XIAO, C. Factors affecting hexavalent chromium reduction in pure cultures of bacteria. Water Res. 29 (11), p. 2467–2474, 1995.

WANNER, J., KUCMAN, K., GRAU, P. Activated sludge process with biofilm cultivation. Water Res. 22 (2), p. 207-215, 1998.

WOLFF, D. B., PAUL, E., COSTA, R, H, R. Reatores Híbridos: uma nova alternativa para o tratamento de efluentes. Saneamento Ambiental, v. 111, p. 30-33, 2004.

WOLFF, D. B. Remoção Biológica de carbono e nitrogênio de esgoto urbano em reatores híbridos utilizando dois materiais suporte flotantes. Tese de Doutorado, Pós graduação em engenharia ambiental, UFSC, Florianópolis. 218 pag, 2005.

YAO, Z.-Y.; QI, J.-H.; WANG, L.-H. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the biosorption of Cu (II) onto chestnut shell. Journal of Hazardous Materials, Amsterdam, v. 174, p. 137-143, 2010.

YENDO, A, Y. Uso de um Biofiltro Aerado Submerso como unidade de Pós -Tratamento de Efluente de Tratamento Anaeróbio de Curtume. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 98 pag, 2003.

ZHAN, X, M., RODGERS, M., O'REILLY, E. Biofilm growth and characteristics in an alternating pumped sequencing batch biofilm reactor (APSBBR). Water Res., 40, p. 817–825, 2006.

ZHOU, W., ZHANG, Y., DING, X., LIU, Y., SHEN, F., ZHANG, X. Magnetotactic bacteria: promising biosorbents for heavy metals. Appl Microbiol Biotechnol, 2012.

Sites Acessados:

http://www.icmm.com/industry_questdetail.php?rcd=4. acessado em 16/05/2013.

<http://www.ringlace.com>, acessado em 03/05/2013

www.mma.gov.br/conama, acessado em 15/05/2013.

<http://www.cetesb.sp.gov.br>, acessado em 04/05/2013.

Anexo 1

Relação massa úmida x massa seca utilizada nos cálculos de abertura de células.

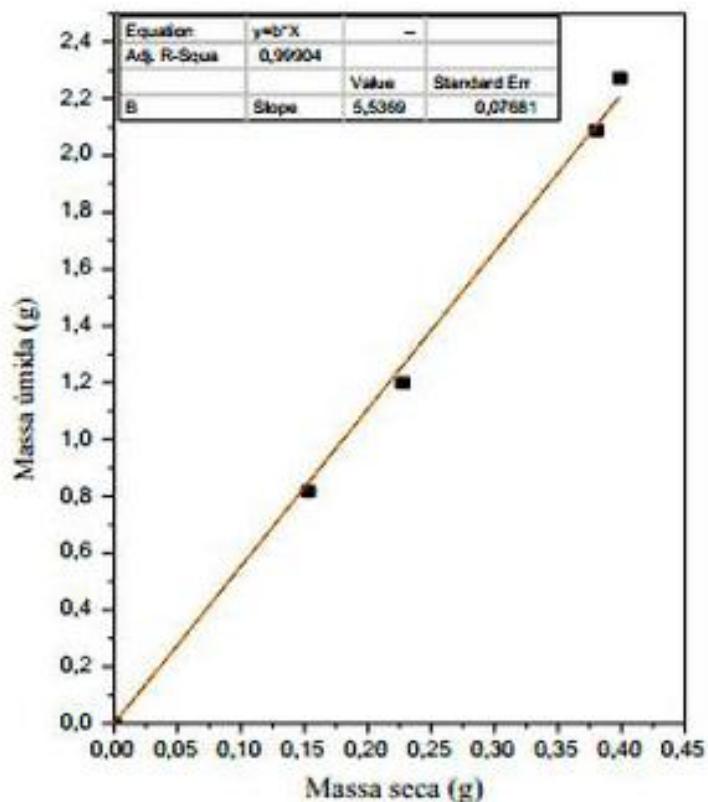


Figura A: Relação massa úmida x massa seca

Anexo 2

Dados e curva de calibração:

A Figura B mostra o ajuste obtido para a curva de calibração e a equação do ajuste está representada pela Equação A.1.

Concentração ($\mu\text{g/ml}$)	Absorbância
0	0
0,1	0,073
0,2	0,153
0,3	0,2265
0,4	0,3045
0,5	0,3795
0,6	0,4505
0,7	0,532
0,8	0,607
0,9	0,6705
1	0,768

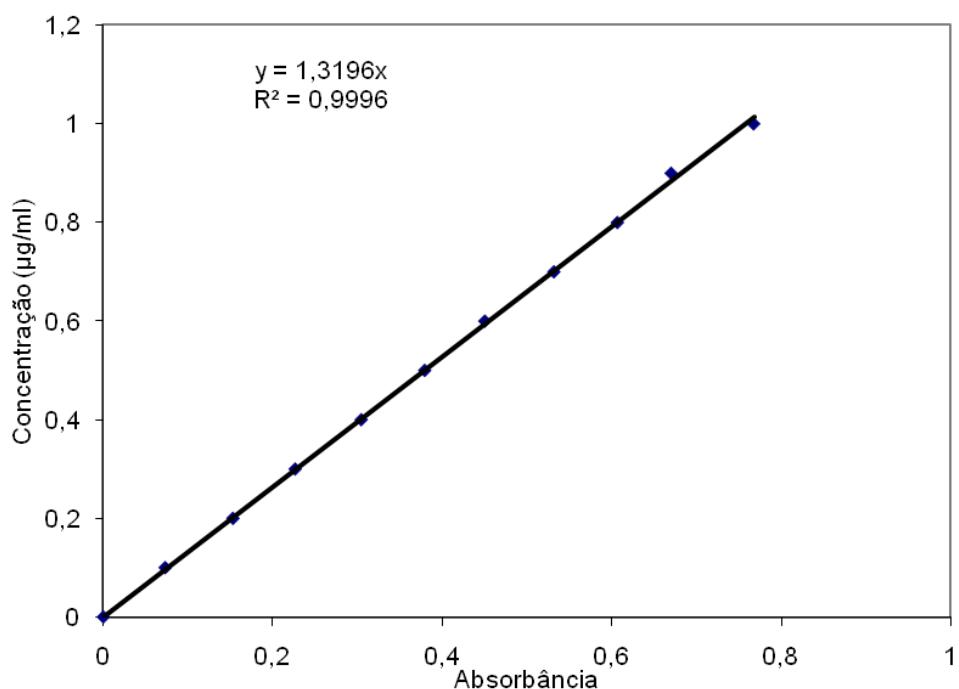


Figura B: Curva de calibração para determinação do Cromo hexavalente

$$C_{(\text{Cr(VI)})} = 1.319 * \text{ABS} [\mu\text{g/L}] \quad R^2 = 0,9996 \quad (\text{A.1})$$

Anexo 3

A Curva de Calibração foi preparada a partir da solução padrão de Biftalato, equivalente a uma DQO de 1000 mg O₂/L. Foram preparados padrões de diferentes concentrações para a realização da curva de calibração. Em diferentes tubos de ensaio foram adicionados volumes da solução e o restante de água destilada para completar 10 mL. Feito isso, foram retiradas alíquotas de 2,00 ml de cada diluição, adicionando a cada uma, respectivamente, 1,2 mL de solução digestora (K₂Cr₂O₇/HgSO₄/H₂SO₄) e 2,8 mL da solução catalítica. Depois de fechados, foi feita a homogeneização do conteúdo dos tubos de ensaio, colocando-os em um digestor (bloco aquecedor) por duas horas para que ocorresse a reação. Ao final do procedimento, foi medida a absorbância em um espectrofotômetro, em 600 nm, com o aparelho devidamente zerado pelo teste em branco, e, a partir dos valores obtidos, foi traçada a curva de calibração, descrita na Figura C.

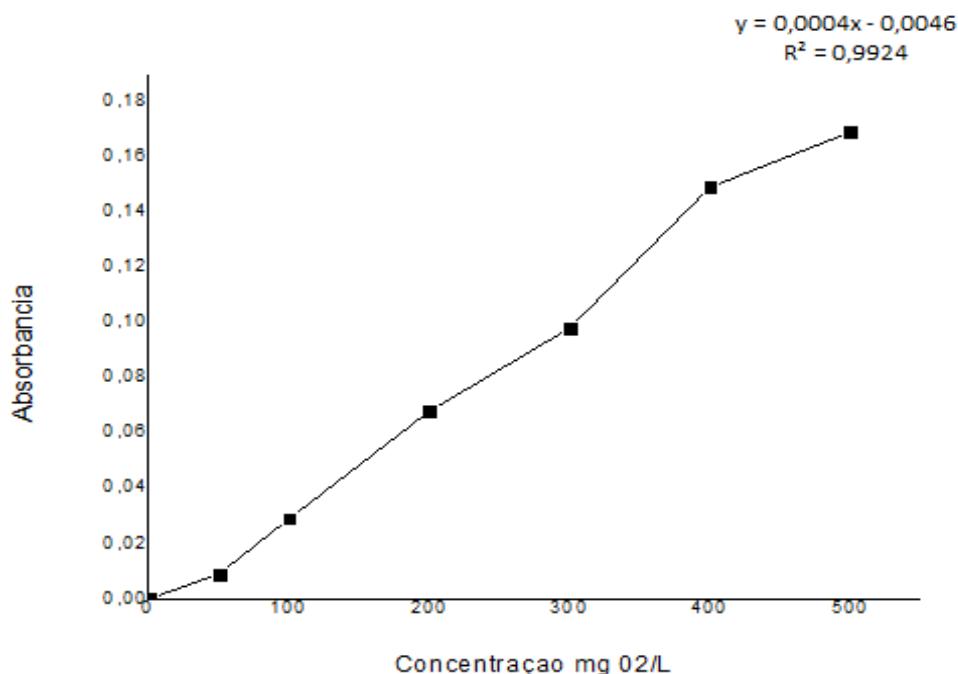


Figura C: Curva de calibração para DQO.

$$\text{DQO} = 2500 * \text{ABS} * \text{Diluição (em mg/L)} \quad R^2 = 0,9924 \quad (\text{A.2})$$